

Dynamik selektierter Quantenzustände an zwei Beispielen:

- 1) Strahlungszerfall von $B^3\Pi(0^+)$ - Zuständen von IF
- 2) Dynamik der Reaktionen des Typs $F + RI \longrightarrow IF + R$
in Abhängigkeit der Exoergizität

Dissertation der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Martin Trautmann

München, 8.5.1984

Dynamik selektierter Quantenzustände an zwei Beispielen:

- 1) Strahlungszerfall von $B^3\Pi(O^+)$ -Zuständen von IF
- 2) Dynamik der Reaktionen des Typs $F+RI \rightarrow IF+R$ in
Abhängigkeit der Exoergizität

Dissertation

der Fakultät für Physik

der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

Martin Trautmann

aus Schwabach

München, den 8. Mai 1984

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Schrötter

Tag der mündlichen Prüfung: 20.7.1984

Zusammenfassung

Bei dem Studium molekularer Prozesse bietet der Laser die Möglichkeit, Untersuchungen zustandsspezifisch durchzuführen. Im Gegensatz zu den meisten konventionellen Meßmethoden, bei denen sich eine mehr oder weniger starke Mittelung über verschiedene mikroskopische Kanäle nicht vermeiden läßt, kann hierbei die Umsetzung einzelner Quantenzustände vom Anfangs- in den Endzustand verfolgt werden. Damit lassen sich in direkter Weise detaillierte Erkenntnisse über das zugrundeliegende Wechselwirkungspotential gewinnen.

Die vorliegende Arbeit gibt hierfür zwei Beispiele.

Das Potential des Lasers zur selektiven Anregung einzelner Quantenzustände wird im ersten Teil der Arbeit bei der Untersuchung des Strahlungszerfalls von $B^3\Pi(O^+)$ -Zuständen des zweiatomigen Moleküls Jodmonofluorid aufgezeigt. Ziel dieses Experiments war es, die Abhängigkeit des elektronischen Übergangsmoments vom Kernabstand für das $B \rightarrow X$ -Bandensystem von IF zu bestimmen. Da die r -Abhängigkeit bisher nur für wenige Moleküle durch ab initio Rechnungen erhalten werden kann, muß sie aus experimentellen Übergangswahrscheinlichkeiten ermittelt werden. Hierbei wird der Einfluß des elektronischen Übergangsmoments mit Hilfe von berechneten Franck-Condon-Faktoren und r -Zentroiden von dem Beitrag separiert, der von der Kernbewegung des Moleküls herrührt. Dieses Verfahren stellt allerdings sehr hohe Anforderungen an die Genauigkeit der Intensitätsmessung.

Die Untersuchung der vorliegenden Arbeit wurde unter stoßfreien Bedingungen in einem Molekularstrahlexperiment durchgeführt. Die IF-Moleküle wurden unter Verwendung thermischer Reaktandenstrahlen durch eine chemische Reaktion, $F + CF_3I \rightarrow IF + CF_3$, mit hoher Ausbeute in hohen Rotationszuständen des $X^1\Sigma^+(v''=0)$ -Grundzustands synthetisiert. Durch optisches Pumpen mit einem kontinuierlichen, abstimmbaren Farbstofflaser wurden rovibronische Niveaus im $B^3\Pi(O^+)$ -Zustand selektiv bevölkert, wobei die Auswahl repräsentativ für das obere Potential ist. Dieses weist aufgrund von Prädissoziation nur eine begrenzte Zahl

stabiler Vibrationsniveaus auf. Die experimentellen B→X-Übergangswahrscheinlichkeiten der isolierten Emitterzustände wurden durch Fluoreszenzspektroskopie bestimmt. Die untersuchten v'' -Progressionen zeigen charakteristische Intensitätsverteilungen, deren Oszillationen direkt aus dem Franck-Condon-Prinzip resultieren und die somit den Einfluß der Kernbewegung veranschaulichen.

Mit Hilfe von RKR-Potentialen für den X- und B-Zustand wurden Franck-Condon-Faktoren und r -Zentroide in Abhängigkeit der Molekülrotation berechnet. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß für das B→X-System von IF die Kriterien für die Anwendbarkeit der r -Zentroid-Methode erfüllt sind. Unter Benutzung dieses Verfahrens wurde die Abhängigkeit des elektronischen Übergangsmoments vom Kernabstand berechnet, wobei die Intensitäten aller untersuchten v'' -Progressionen mit einem einheitlichen Potenzreihenansatz ausgewertet wurden. Das Ergebnis weist eine sehr hohe Genauigkeit auf. Es wurde eine besonders starke, quadratische Variation ermittelt: im Bereich des Kernabstands $1.916 \text{ \AA} \leq r \leq 2.392 \text{ \AA}$ nimmt das elektronische Übergangsmoment um 130 % zu. Diese starke Abhängigkeit wird im wesentlichen auf die hohe Polarität des IF-Moleküls und auf die Störung des elektronischen B-Zustands zurückgeführt.

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wird der Laser zur Diagnostik der Ausgangskanäle von reaktiven Streuprozessen eingesetzt. Untersucht wird die Dynamik der Elementarreaktionen des Typs $F+RI \rightarrow IF+R$ in Abhängigkeit der Exoergizität, wobei R für ein Atom oder ein Radikal stehen kann. Diese Klasse von Interhalogenreaktionen ist durch das Fehlen einer Aktivierungsbarriere gekennzeichnet. Ihre Potentialflächen weisen stattdessen eine Mulde auf. Während Reaktionen mit Barrieren ausgiebig auf ihr energiespezifisches Verhalten untersucht wurden, liegen für Systeme mit Mulden aufgrund ihrer meist kleinen Wirkungsquerschnitte bisher kaum Ergebnisse vor.

Die Experimente wurden bei definierter Stoßenergie mit gekreuzten Molekularstrahlen unter Verwendung einer für diese Studie entwickelten Überschall-Fluoratomquelle durchgeführt.

Die internen Produktenergieverteilungen im $X^1\Sigma^+$ -Zustand wurden durch die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz bestimmt. Die Reaktionen des Typs $F+RI \rightarrow IF+R$ laufen bevorzugt über einen langlebigen Zwischenkomplex ab und zeigen daher im allgemeinen monoton abfallende Produkt-Vibrationsverteilungen.

Am Beispiel der Reaktion $F+CF_3I \rightarrow IF+CF_3$ konnte gezeigt werden, daß bei Erhöhung der Stoßenergie hohe Vibrationsniveaus stärker besetzt werden. Die effektive Umsetzung der zusätzlichen Translation in Produktvibration läßt auf eine zunehmende Beteiligung eines direkten Reaktionsmechanismus schließen. Diese Beobachtung steht in Einklang mit der Aufhebung der Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie in der Streuwinkelverteilung, die am System $F+CH_3I \rightarrow IF+CH_3$ durch die Gruppe von Lee gemessen wurde.

Der Einfluß der Gesamtenergie auf die Dynamik des Reaktionstyps $F+RI$ konnte anhand des Reaktionspaars $F+C_3H_7I$ und $F+C_3H_5I$ demonstriert werden. Während die erste Reaktion zu einer monoton abfallenden Vibrationsverteilung mit geringer Produktanregung führt, wird für die zweite eine bimodale Verteilung mit hoher Produktanregung beobachtet. Hierin zeigt sich ein Umschlagen des Mechanismus von einer indirekten in eine direkte Reaktion infolge der Erhöhung der Exoergizität um den Betrag der Resonanzenergie des Allyl-Radikals C_3H_5 . Die vollständige Freisetzung dieser Energie bei der Reaktion ist ein Beweis für die lange Wechselwirkungsdauer von etwa 10^{-12} s. Darüberhinaus konnte durch dieses Experiment auf direkte Weise die Größe der Resonanzenergie bestimmt werden.

Insgesamt zeigt die vorliegende Untersuchung am Beispiel der IF -bildenden Reaktionen, daß bei Systemen mit Mulden in der Potentialfläche eine Erhöhung der Gesamtenergie die Lebensdauer des Zwischenkomplexes verkürzt, wodurch der direkte Reaktionsmechanismus bevorzugt wird. Diese Systeme sind somit sehr energie-empfindlich, sie reagieren jedoch nicht spezifisch auf eine bestimmte Energieform.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555212_0011

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Einleitung	1
II. Strahlungszerfall von $B^3\Pi(O^+)$ -Zuständen von IF.	4
II.1 Einführung in die Problematik.	4
II.2 Experimenteller Aufbau	9
2.1 Molekularstrahlquellen.	11
2.2 Laser, optische Komponenten und Signalverarbeitung.	12
2.3 Spektrale Empfindlichkeit des Nachweissystems	16
II.3 Durchführung der Messungen	20
3.1 Prinzip	20
3.2 Auswahl der Anregungsübergänge.	22
3.3 Fluoreszenzspektren	27
II.4 Experimentelle Übergangswahrscheinlichkeiten des $B\rightarrow X$ -Bandensystems von IF	33
4.1 Auswertung und Ergebnisse	33
4.2 Diskussion.	39
4.2.1 Franck-Condon-Prinzip.	39
4.2.2 Franck-Condon-Faktoren	46
II.5 Das elektronische Übergangs-Dipolmoment.	51
5.1 Theoretische Grundlagen	51
5.2 Berechnung von $R_e(r)$	57
5.3 Fehlerbetrachtung	60
5.4 Diskussion.	62
Anhang: Berechnete Bandenintensitäten des $B\rightarrow X$ -Systems von IF.	67

III.	Dynamik der Reaktionen des Typs $F+RI \rightarrow IF+R$	
	in Abhängigkeit der Exoergizität	69
III.1	Einführung	69
III.2	Aufbau einer differentiell gepumpten Überschall-Fluoratomquelle	71
2.1	Die differentielle Pumpstufe.	72
2.2	Die Überschall-Fluoratomquelle.	75
2.3	Charakteristik der Quelle	77
III.3	Anregungsspektren und ihre Auswertung.	80
III.4	Vergleich interner IF-Produktzustands- verteilungen mit früheren Experimenten	84
III.5	Mechanismus der Reaktionen $F+RI \rightarrow IF+R$ als Funktion der Exoergizität.	87
5.1	Variation der Stoßenergie	87
5.2	Variation der C-I-Bindungsenergie	90
III.6	Die Resonanzstabilisierung des Allyl-Radikals als Zeitmarke für den Reaktionsablauf.	95
III.7	Diskussion	97
	Literaturverzeichnis	103

I. Einleitung

Die Bedeutung des Lasers bei der Untersuchung molekularer Prozesse ist in den vergangenen Jahren ständig gewachsen. Als Beispiele hierfür seien genannt Strahlungs- und strahlungslose Zerfälle angeregter Molekülzustände, Fragmentierungs- und Ionisierungsprozesse sowie elastische, inelastische und reaktive Streuung von Molekülen in der Gasphase und an Oberflächen. Diese Phänomene wurden zum Teil bereits mit konventionellen Methoden untersucht. Dabei treten jedoch häufig Limitierungen auf, da der jeweilige Prozeß mit einer breiten Energieverteilung eingeleitet wird und die Ausgangskanäle, sofern sie sich überhaupt trennen lassen, mit einer ebenfalls breiten Verteilung beobachtet werden. Das Ergebnis der Untersuchung beinhaltet somit eine mehr oder weniger starke Mittelung über das Wechselwirkungspotential der untersuchten Prozesse.

Um über dieses Potential genaue Aussagen zu erhalten, ist es deshalb wünschenswert, die Prozesse zustandsspezifisch zu untersuchen, d.h. zu verfolgen, wie sich einzelne Quantenzustände vom Ausgangs- in den Endzustand umsetzen. Untersuchungen mit dieser Zielsetzung werden auch mit dem aus dem Angelsächsischen entlehnten Begriff als "state-to-state"-Experimente bezeichnet.

Für zustandsspezifische Experimente kann der Laser sowohl zur selektiven Präparation von Anfangszuständen als auch zur Diagnostik der Ausgangskanäle dienen. Bei der Präparation ist je nach Spektralbereich die zustandsselektive Besetzung von Vibrations-Rotationsniveaus im Grundzustand oder in elektronisch angeregten Zuständen zu erreichen.

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit zeigt in einem Beispiel das präparative Potential des Lasers auf. Hier werden rovibronische Zustände von Jodmonofluorid mit dem Laser selektiv angeregt und der Strahlungszerfall durch Fluoreszenzspektroskopie untersucht. Diese Messung zeigt, wie detaillierte Aus-

sagen über das Wechselwirkungspotential zwischen zwei elektronischen Zuständen eines zweiatomigen Moleküls in qualitativer und quantitativer Weise erhalten werden können.

Während die selektive Einleitung molekularer Prozesse noch an ihrem Anfang steht, wird das analytische Potential des Lasers schon seit längerer Zeit in Form von einigen Standard-techniken genutzt. Besondere Bedeutung kommt hierbei der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz zu. Diese Technik gestattet die Bestimmung interner Energieverteilungen von Molekülen. Voraussetzung dabei ist ein stabiles elektronisches Niveau des zu untersuchenden Moleküls, das mit einem abstimmbaren Laser angeregt werden kann.

Insbesondere für das Studium chemischer Reaktionen stellt die laserinduzierte Fluoreszenz gegenwärtig eine der wichtigsten Diagnostikmethoden in zustandsspezifischen Experimenten dar. Diese Experimente werden häufig unter Molekularstrahlbedingungen durchgeführt. Dabei ist unter Verwendung von Düsenstrahlen die Erzeugung der Spezies mit definierter Translationsenergie möglich.

Das zweite Beispiel dieser Arbeit entstammt diesem Themenkreis. Hier wird über Laserinduzierte-Fluoreszenz-Diagnostik an Elementarreaktionen des Typs $F + RI \rightarrow IF + R$ berichtet. Im Gegensatz zu früher durchgeführten Messungen mit effusiven Strahlquellen werden die Fluoratome in einer differentiell gepumpten Überschallquelle mit definierter Translationsenergie erzeugt. Dadurch läßt sich der Einfluß der Stoßenergie auf die Reaktionsdynamik studieren.

Die beiden Experimente der vorliegenden Arbeit sind somit zwei verschiedenen engeren Themenkreisen zuzuordnen. Sie unterscheiden sich auch methodisch. Im ersten Fall wird Fluoreszenzspektroskopie betrieben, im zweiten Anregungs-

spektroskopie. Auch von der apparativen Seite her gesehen sind die Experimente unterschiedlich, da einmal eine einstufige, das andere Mal eine differentiell gepumpte Molekularstrahlapparatur eingesetzt wird. Aus diesem Grund werden beide Experimente in zwei in sich geschlossenen Einzelkapiteln behandelt. Beiden Kapiteln ist jeweils eine Einführung in die engere Problematik vorangestellt.

II. Strahlungszerfall von B $^3\Pi(O^+)$ -Zuständen von IF

"Internal diffraction is a real and forceful proof ... of the reality of de Broglie waves associated with the nuclear motions in the molecules."

E.U. Condon /1/

II.1 Einführung in die Problematik

In der Einleitung zu dieser Arbeit wurde ausgeführt, daß die Untersuchung vieler molekularer Prozesse entscheidend verfeinert und teilweise sogar erst ermöglicht worden ist, seit mit dem Laser ausgewählte Molekülzustände einzeln angeregt werden können. In diesem Kapitel wird gezeigt, wie zustandsselektive Anregung in Verbindung mit der Molekularstrahltechnik zur quantitativen Untersuchung des Strahlungszerfalls elektronischer Zustände eines zweiatomigen Moleküls benutzt werden kann.

In der Literatur angegebene Übergangswahrscheinlichkeiten wurden zum überwiegenden Teil aus Experimenten gewonnen, bei denen die Emission mehrerer Zustände gleichzeitig beobachtet wurde. Die relative Besetzungsverteilung der emittierenden Zustände war aufgrund unterschiedlicher Anregungsmethoden zudem meist nicht eindeutig bekannt. Diese Unsicherheit zusammen mit der oftmals unbefriedigenden spektralen Auflösung beeinträchtigt die Genauigkeit der experimentellen Ergebnisse. Darüberhinaus wurden bisher Strahlungsübergänge zwischen elektronischen Zuständen bei statischen Drucken typischerweise in der Größenordnung von 10^{-3} mbar untersucht, wo Druckeffekte wie Stoßübertragung oder Selbstabsorption noch eine Rolle spielen. Die spektralen Limitierungen wurden zum

Teil durch monofrequente Anregung der Moleküle mit Ionenlasern überwunden, wobei zufällige Koinzidenzen der Laserstrahlung mit dem Absorptionsspektrum ausgenützt werden. Als Beispiel sei hier die Bestimmung des Übergangs-Dipolmoments des $B \rightarrow X$ -Systems von Natriummolekülen durch Hessel et al. genannt /2/. Neben der eng begrenzten Anwendbarkeit aufgrund der vorgegebenen Laserfrequenzen und der erforderlichen Koinzidenzen besteht jedoch auch hier oft noch das Problem der gleichzeitigen optischen Anregung mehrerer Zustände, wodurch wieder die spektrale Auflösung verringert wird. Diese Einschränkungen können durch den Einsatz von frequenzveränderlichen Farbstofflasern beseitigt werden. Über ein solches Experiment wurde in der Literatur von Anderson et al. berichtet. Die Autoren untersuchten das $B \rightarrow X$ -System von molekularem Schwefel in einer Zelle bei einem Druck von ca. 0.1 mbar /3/. Eine weitere Verfeinerung von Intensitätsmessungen, bei der auch Stoßübertragung und Selbstabsorption vermieden werden, wird in dem hier beschriebenen Experiment vorgestellt. Dabei wird die selektive Anregung von rovibronischen Molekülzuständen durch einen Farbstofflaser verbunden mit stoßfreien Bedingungen in einem Strahlexperiment. Gegenstand dieser Untersuchung ist das $B \ ^3\Pi(O^+) \rightarrow X \ ^1\Sigma^+$ -Bandensystem von Jodmonofluorid. In Abbildung 1 wird versucht, in einem Schema die Entwicklung von ursprünglich weitgehend unspezifischen zu sehr gut definierten experimentellen Bedingungen für die Bestimmung von Übergangswahrscheinlichkeiten darzustellen.

Die praktische Bedeutung von präzisen Messungen von Übergangswahrscheinlichkeiten zweiatomiger Moleküle resultiert daher, daß die Kenntnis dieser Größen für alle Betrachtungen von intensitätsabhängigen Phänomenen notwendig ist. Messungen dieser Art kommt aber auch eine übergeordnete, grundlegende Bedeutung zu, da sie direkt das Franck-Condon-Prinzip widerspiegeln. Zudem kann durch diese Experimente - vorausgesetzt, sie besitzen die erforderliche Genauigkeit - die Frage geklärt werden, wie stark der elektronische Anteil das gesamte Übergangsmoment beeinflusst. Gemeint ist hier weniger die

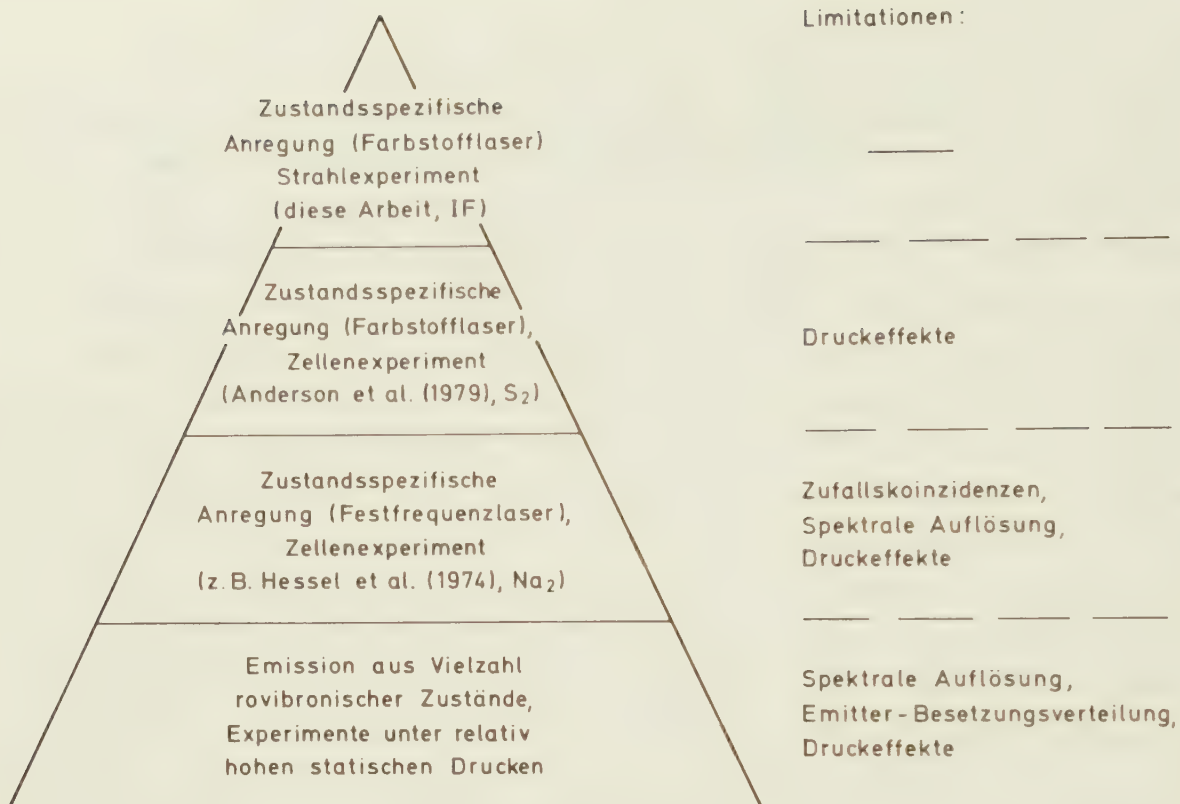


Abb. 1: Entwicklung von weitgehend unspezifischen zu genau definierten experimentellen Bedingungen bei der Messung von Übergangsintensitäten in Molekülspektren. Die Verfeinerungen schaffen die Voraussetzungen für eine zuverlässige Bestimmung der r -Abhängigkeit des elektronischen Dipolmoments.

Frage nach der absoluten Größe des elektronischen Übergangsdipolmoments, sondern vielmehr nach seiner Variation mit dem Kernabstand des Moleküls, d.h. nach der Abweichung von der Condon-Näherung. Da diese Fragestellung bislang nur in wenigen Fällen theoretisch durch ab initio-Rechnungen verlässlich beantwortet werden kann, ist man hierbei auf Experimente angewiesen. Bisher gelang es jedoch nur selten, die r -Abhängigkeit des elektronischen Übergangsdipolmoments mit hoher Zuverlässigkeit zu ermitteln.

Hierfür werden die Messungen von Übergangsintensitäten in den meisten Fällen unter Zuhilfenahme der r -Zentroid-Methode ausgewertet, die 1954 von Fraser eingeführt worden war /4/.

Dieses Verfahren war einige Jahre in der Literatur heftig umstritten, da es nicht generell für alle untersuchten elektronischen Übergänge zu sinnvollen Ergebnissen führte, sondern für manches System versagte /5/. Ursache dafür war, daß der Fehler der gemachten Näherung nicht abgeschätzt werden konnte. Inzwischen sind jedoch verschiedene zuverlässige Kriterien für die Anwendbarkeit der r-Zentroid-Methode bekannt. Darüberhinaus wurde die r-Zentroid-Näherung auch verallgemeinert, um sie für eine größere Zahl von elektronischen Übergängen zweiatomiger Moleküle heranziehen zu können. Die gesamte, hier nur kurz angedeutete Problematik wurde erst kürzlich von Noda und Zare zusammenfassend behandelt /6/.

Wie bereits erwähnt, wird in der vorliegenden Arbeit das B→X-System von IF untersucht. Diese Studie wurde unter anderem dadurch angeregt, daß sich die in der Literatur angegebenen Parameter für die Übergangsintensitäten als nicht konsistent mit Laser-Anregungsspektren herausstellten, welche im Rahmen eines Experiments von Trickl und Wanner zur Untersuchung der molekularen Dynamik der Reaktionen $F+IX \rightarrow IF+X$ ($X = Cl, Br, I$) gemessen wurden /7, 8/.

Die relativen Intensitäten in einem elektronischen Bandensystem eines zweiatomigen Moleküls werden bestimmt durch das Produkt aus der Rotations-Linienstärke, die durch den Hönl-London-Faktor beschrieben wird, und der Stärke des Vibrationsübergangs. Diese wiederum setzt sich zusammen aus dem Produkt des Franck-Condon-Faktors des betreffenden Übergangs mit dem Quadrat des elektronischen Dipolmomentes. Welcher der beiden letzten Faktoren die festgestellte Diskrepanz verursachte, konnte bei der Analyse der IF-Spektren nicht geklärt werden. Es gab sowohl Argumente für eine gewisse Unsicherheit der Franck-Condon-Faktoren, als auch dafür, daß das elektronische Dipolmoment nicht genau genug bestimmt war. Ein kurzer Blick auf die entscheidenden Publikationen hilft, dies zu verdeutlichen.

Die bisherigen Angaben für die Übergangsintensitäten des B→X-Systems von IF stammen im wesentlichen aus zwei Arbeiten. Franck-Condon-Faktoren können mit Hilfe von Potentialkurven, meist vom Typ der Rydberg-Klein-Rees-Potentiale, berechnet werden. Diese Rechnungen wurden für das B→X-System von IF von Clyne und McDermid durchgeführt /9/. Ihren Berechnungen lagen Molekülkonstanten des X- und B-Zustands zugrunde, die auf Durie's Studie der Emission der Jod-Fluor-Flamme basieren /10/. Seitdem wurden die Molekülkonstanten der beiden Zustände mehrmals überarbeitet, zuletzt in diesem Labor experimentell neu bestimmt /11, 12/. Wie stark sich die Verbesserung der Konstanten bei einer Neuberechnung der Franck-Condon-Faktoren auswirken würde, war nicht mit Sicherheit vorauszusagen.

Die Abhängigkeit des elektronischen Dipolmomentes vom Kernabstand des IF-Moleküls bestimmten Birks et al. aus der Chemolumineszenz der Reaktion von molekularem Jod und Fluor /13/. Dieses Experiment ist jedoch ein typisches Beispiel für die Klasse der Experimente mit unspezifischen Versuchsbedingungen. So traten auch einige der entsprechenden eingangs erwähnten Schwierigkeiten auf. Für einen aufgrund der beschränkten Zahl der auswertbaren Meßdaten limitierten Bereich des Kernabstandes fanden Birks et al. eine lineare Änderung des elektronischen Übergangsmomentes. Für die Interpretation der IF-Spektren war dieser Bereich jedoch nicht ausreichend, so daß die gefundene Abhängigkeit zu kleineren und größeren Kernabständen extrapoliert werden mußte.

Grundsätzlich ließen die Ergebnisse von Birks et al. jedoch bereits eine deutliche Abweichung von der Condon-Näherung erkennen. Die zu erwartende starke Abhängigkeit des elektronischen Dipolmoments vom Kernabstand war eine besondere Motivation für ein quantitatives Experiment unter exakt definierten Verhältnissen.

In der vorliegenden Studie wurden Vibrations-Übergangswahrscheinlichkeiten von IF im gesamten sichtbaren Spektralbereich experimentell bestimmt. Unabhängig davon wurden verbesserte Franck-Condon-Faktoren berechnet, die auf den neuen Molekülkonstanten basieren /14/. Mit Hilfe dieser beiden Datensätze wurde die r-Abhängigkeit des elektronischen Übergangs-Dipolmoments für einen großen Gültigkeitsbereich neu berechnet.

Im einzelnen ist dieses Kapitel folgendermaßen gegliedert: im nächsten Abschnitt wird der experimentelle Aufbau und die Messung der spektralen Empfindlichkeit der Apparatur beschrieben. In Abschnitt II.3 wird die zustandsselektive Anregung der IF-Moleküle und die Durchführung der Fluoreszenzmessungen erläutert. Im folgenden Abschnitt (II.4) werden die Übergangswahrscheinlichkeiten ermittelt und anhand des Franck-Condon-Prinzips diskutiert, wobei auch die neu berechneten Franck-Condon-Faktoren den bisherigen Literaturwerten gegenübergestellt werden. In Abschnitt II.5 wird der Zusammenhang zwischen dem elektronischen Übergangs-Dipolmoment und experimentellen Übergangswahrscheinlichkeiten hergeleitet. Anhand der theoretischen Beziehung wird die Variation des elektronischen Dipolmoments in Abhängigkeit des Kernabstands berechnet und das Ergebnis diskutiert. Aus den Ergebnissen dieser Arbeit berechnete Bandenintensitäten des B→X-Systems sind in einem Anhang tabelliert.

II.2 Experimenteller Aufbau

Abbildung 2 zeigt eine perspektivische Darstellung der Molekularstrahlapparatur, die das Kernstück des experimentellen Aufbaus bildet. Der Kühlkopf einer zweistufigen Helium-Kryopumpe (CTI , Modell 350) wird von einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Zwischenwand gegen Wärmestrahlung abgeschirmt. Dieses Pumpprinzip bietet neben seinem hohen Saugvermögen und einem guten Endvakuum von weniger als 10^{-7} mbar den besonderen Vorteil, daß die Kaltapparatur selbst nach ausgedehnten Meßperioden mit Halogenverbindungen kaum Spuren von Korrosion aufweist.

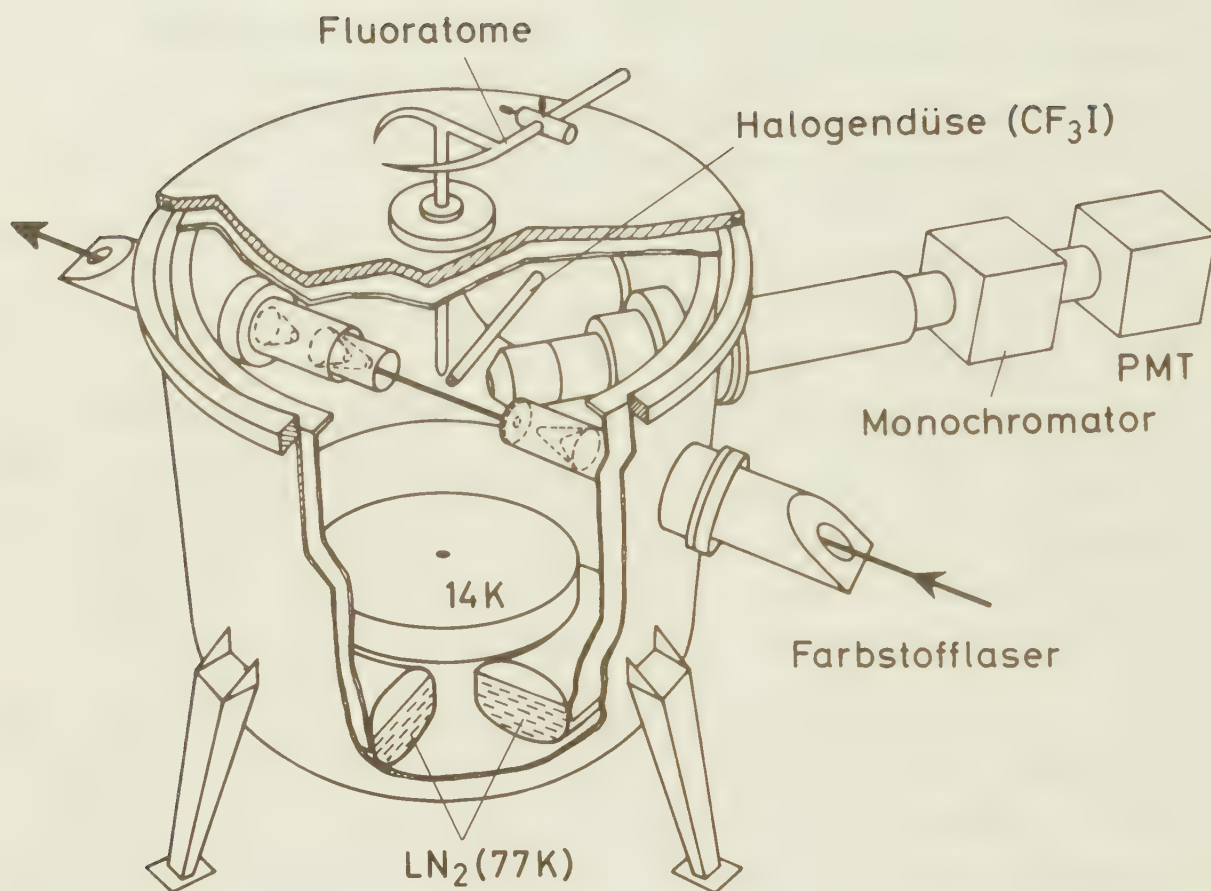


Abb. 2: Perspektivische Darstellung der Molekularstrahlapparatur

Bei der in diesem Teil der Arbeit beschriebenen Messung von Fluoreszenzintensitäten wurde die Reaktion von Fluoratomen mit Trifluorjodmethan, $F + CF_3I \rightarrow IF + CF_3$, zur Synthese in situ von Jodmonofluorid-Molekülen benutzt. Dabei werden die Moleküle im elektronischen Grundzustand gebildet. Die Reaktandenstrahlen kreuzen sich im Streuzentrum der Apparatur mit dem Strahl eines kontinuierlichen Farbstofflasers unter paarweise rechten Winkeln. Das von der Laserstrahlung induzierte Fluoreszenzspektrum der IF-Moleküle wird unter einem Winkel von 45° zur Laserrichtung in der Horizontalen nachgewiesen. Dabei wird die Fluoreszenzstrahlung von einem Abbildungssystem auf den Eintrittsspalt eines Monochromators fokussiert, von diesem spektral zerlegt und anschließend mit Hilfe eines Photoelektronenvervielfachers (PMT) nachgewiesen.

Im folgenden wird auf einige für dieses Projekt wesentliche experimentelle Details näher eingegangen.

II. 2.1 Molekularstrahlquellen

Im allgemeinen wird bei Experimenten mit laserinduziertem Fluoreszenznachweis z.B. zur internen Zustandsanalyse die Intensität der gesamten, also spektral unzerlegten Fluoreszenz gemessen (Anregungsspektroskopie). Ein Experiment, bei dem wie im vorliegenden Fall die Fluoreszenz in ihre spektralen Komponenten zerlegt wird (Fluoreszenzspektroskopie) und diese zudem quantitativ nachgewiesen werden sollen, erfordert naturgemäß ein sehr viel höheres Nutzsignal. Aus diesem Grund wurde eine effusive Fluoratomquelle wegen ihres hohen Gasdurchsatzes verwendet. In Verbindung mit einem quasi-effusiven Jodidstrahl erhält man in der einstufigen Vakuumapparatur eine Anordnung, die sich durch ein sehr hohes Signal/Rausch-Verhältnis auszeichnet.

Die Fluoratome werden durch Dissoziation von sauerstofffreiem molekularem Fluor (MAN, Abteilung Neue Technologie) in einer Mikrowellenentladung (Electro-Medical Supplies, Microtron Mark 3, Resonator 214 L, eingekoppelte Leistung 50 W) erzeugt und durch ein Quarzrohr vertikal in die Apparatur geleitet. Die Düsenöffnung am Ende des Quarzrohres hat einen Durchmesser von ca. 3 mm und befindet sich 15 mm oberhalb des Streuzentrums. Zur Verringerung des von der Mikrowellenentladung erzeugten Streulichts in der Apparatur weist das Quarzrohr zwei Wood'sche Hörner auf (vgl. Abb. 2). Eine massenspektroskopische Untersuchung dieser Fluoratomquelle ergab für den bei diesem Experiment nötigen Gasdurchsatz von ca. 16.5 SCCM ⁺⁾ Fluor einen Dissoziationsgrad von etwas mehr als 95 % /8/.

⁺⁾ SCCM: Standardkubikzentimeter pro Minute

Die Düse für den zweiten Reaktanden CF_3I (Ventron) wird aus einem Quarzrohr gebildet, das sich an seinem Ende zu einem Kanal von 8 mm Länge und 0.75 mm Durchmesser verjüngt. Bei dem für dieses Experiment typischen Gasdurchsatz von ca. 3.0 SCCM erhält man einen quasi-effusiven CF_3I -Strahl mit geringem Divergenzwinkel /7/. Der Abstand dieser Düse vom Streuzentrum beträgt ebenfalls 15 mm. Zur Vermeidung von Kondensation wird der in der Apparatur befindliche Teil der Düse auf einige Grad über Raumtemperatur geheizt.

Von entscheidender Bedeutung für eine quantitative Intensitätsmessung ist die exakte Kontrolle der Reaktandendurchflüsse. Im Gegensatz zu vielen jodhaltigen Substanzen ist bei CF_3I als Reaktand der Einsatz eines Meßgerätes mit linearer Anzeige des Massendurchsatzes problemlos möglich. Die Durchflußmengen beider Reaktanden wurden mit einem solchen Gerät (Teledyne Hastings-Raydist, ENALL 50 P) kontrolliert. Dies gestattet bei manchmal auftretenden langfristigen Änderungen des Durchflusses eine einfache und präzise Korrektur der gemessenen Signalintensität.

II.2.2 Laser, optische Komponenten und Signalverarbeitung

Die im Reaktionszentrum gebildeten IF-Moleküle werden, ausgehend von der Grundschiwingung im elektronischen Grundzustand, optisch selektiv in verschiedene Schwingungszustände des elektronischen B-Zustands angeregt (für Details siehe Kap. II.3.1). Dazu wird ein linearer Dauerstrich-Farbstofflaser (Spectra Physics, 375) im Coumarin-Wellenlängenbereich (C 102, C 30) eingesetzt, der von einem Krypton-Ionenlaser (Spectra Physics, 171-01) gepumpt wird. Die Wellenlängenabstimmung des Farbstofflasers erfolgte mittels eines Drei-Platten-Lyotfilters (Coherent Radiation); es wurde eine Laser-Bandbreite von 20 GHz entsprechend $1.6 \cdot 10^{-2}$ nm erzielt.

An die piezoelektrische Halterung des Auskoppelspiegels wurde während der Messungen eine Sägezahnspannung angelegt, die mit einer Repetitionsfrequenz von 10 Hz den Laserresonator um ca. 2.8 GHz verstimmte. Dadurch wurden die longitudinalen Lasermode, deren Abstand untereinander 420 MHz beträgt, permanent über die ausgesuchte Absorptionslinie verschoben. Auf diese Weise wurde einer eventuellen Änderung der Absorption aufgrund einer langsamen thermischen Drift der Resonatormode vorgebeugt. Bei der Durchführung der Messungen stellte sich jedoch heraus, daß die mit dem Lyotfilter eingestellte Laserwellenlänge infolge minimaler Dejustierung des optischen Resonators über längere Zeit nicht ganz konstant blieb. Dieser Effekt ließ sich nicht mechanisch beheben. Wie in Abschnitt II.3.3 ausführlich erläutert wird, konnte er aber bei der Durchführung der Messungen kompensiert werden.

Der Laserstrahl wurde mit Hilfe von drei langbrennweitigen Linsen unter einem sehr kleinen Konvergenzwinkel in das Streuzentrum fokussiert. Die Laserleistung wurde hinter dem Austrittsfenster der Apparatur gemessen, wodurch alle Leistungsverluste durch Linsen und Umlenkspiegel berücksichtigt werden. Nur wenige Experimente wurden mit einfachem Laserdurchgang durch die Apparatur und direkter Leistungsmessung durchgeführt (siehe Kap. II.3.3). Im Normalfall wurden hinter der Apparatur von einem Strahlteiler 4 % der Leistung zur Leistungsmessung ausgekoppelt und der Rest wieder kollinear in die Apparatur eingespiegelt. Dadurch läßt sich das Nutzsignal auf einfache Weise beinahe verdoppeln. Trotz eines sehr wirksamen Blendensystems wird allerdings gleichzeitig das Laserstreulicht stark erhöht. Wegen der spektralen Zerlegung der Fluoreszenz beeinflußt dies jedoch nur die Messung in der Umgebung der Laserwellenlänge.

Bei dem Aufbau der Molekularstrahlapparatur wurde bei der Konstruktion des Detektionssystems von Anfang an der Einsatz eines Monochromators zur spektralen Zerlegung der Fluoreszenz vorgesehen und das Abbildungssystem entsprechend optimiert. Ein System zweier kurzbrennweitiger Linsen ($\varnothing$ 50 mm, $f = 55$ mm), deren erste 10 cm vom Streuzentrum entfernt ist, sammelt das Fluoreszenzlicht. Eine Blende am Ort des Zwischenbildes reduziert den Anteil des Streulichtes. Bei Einsatz des Monochromators kann die Blende jedoch relativ groß gewählt werden ($\varnothing$ 15 mm). Eine dritte Linse ($\varnothing$ 95 mm, $f = 150$ mm) fokussiert das Fluoreszenzlicht auf den Eintrittsspalt des Monochromators. Der Konvergenzwinkel wurde dabei so klein gewählt, daß das Gitter im Monochromator optimal ausgeleuchtet wird. Das gesamte Detektionssystem wurde durch ein CaF_2 -Fenster vakuumdicht gegen die Reaktionskammer abgeschlossen, so daß auch während des Betriebs der Apparatur alle optischen Komponenten zugänglich sind. Zur Vermeidung von Bedampfung durch flüchtige Jodverbindungen wird das Fenster auf einige Grad über der Raumtemperatur geheizt.

Als dispersives Element des Monochromators (Jobin Yvon, H 25) wurde ein Reflexionsgitter mit einer Gitterkonstanten von 1200/mm und einer Blaze-Wellenlänge von 500 nm gewählt (Jobin Yvon, 3M27R). Die reziproke Dispersion des Monochromators beträgt mit diesem Gitter $d\lambda/dl = 3$ nm/mm. Der Photoelektronenvervielfacher (RCA, C31034-02) war in einem Kühlgehäuse direkt hinter dem Austrittsspalt des Monochromators montiert. Dieser Elektronenvervielfacher besitzt eine sehr hohe und nahezu konstante Empfindlichkeit für Leistungsmessungen (im Unterschied zur Quantenausbeute, vgl. Kap. II.2.3) von ca. 300 bis 850 nm. Zudem zeichnet er sich durch eine besonders niedrige Dunkelzählrate aus. Sie war bei Kühlung auf eine Temperatur von -50 C im Durchschnitt kleiner als 1 Impuls pro Sekunde.

Die Spannungsimpulse des Elektronenvervielfachers werden von einem 100 MHz-Photonenzählssystem (EG&G-Brookdeal, 5C1, 5C14) verarbeitet. Dessen Zählrate wird gleichzeitig von einem Vielkanalanalysator (Canberra, Serie 80, Modell 8622 mit 16 384 Speicherplätzen) in digitaler und von einem x-t-Schreiber (Linseis, LS 34) in analoger Form zeitabhängig aufgezeichnet. Das Ausgangssignal des Leistungsmeßgerätes (Spectra Physics, Modell 404) wird ebenfalls vom Schreiber dargestellt. Es kann auch in digitalisierter Form an den Vielkanalanalysator gegeben werden. Nachdem jedoch bei dem hier beschriebenen Experiment nur langfristige Änderungen der Laserleistung zu korrigieren waren, wurde - um Speicherplatz zu sparen - von dieser zweiten Art der Aufzeichnung abgesehen.

Abbildung 3 zeigt ein Blockdiagramm der experimentellen Anordnung sowie der Komponenten für die Signalverarbeitung.

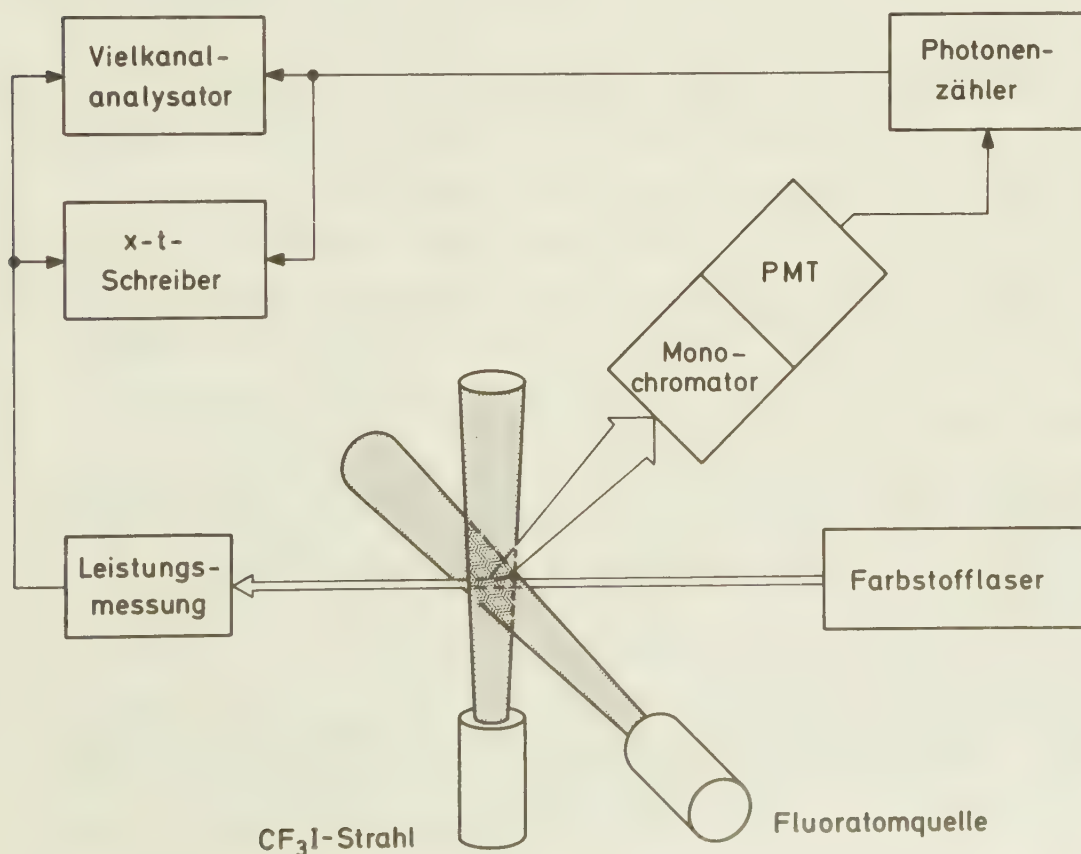


Abb. 3: Blockdiagramm der experimentellen Anordnung
(PMT: Photoelektronenvervielfacher)

II.2.3 Spektrale Empfindlichkeit des Nachweissystems

Für eine quantitative Messung von Fluoreszenzintensitäten ist die genaue Kenntnis der spektralen Empfindlichkeit der benutzten Apparatur unerlässlich. Hierin liegt ein wesentliches Problem für Intensitätsmessungen, auf dessen Überwindung in der vorliegenden Arbeit besondere Sorgfalt verwendet wurde. Die relative spektrale Empfindlichkeit des gesamten Fluoreszenz-Nachweissystems wurde experimentell bestimmt, indem das Signal einer Eichlampe in Abhängigkeit der Wellenlänge aufgezeichnet und mit der theoretischen spektralen Emission der Lampe verglichen wurde.

Als Eichlampe diente eine Wolfram-Bandlampe (Osram, Wi 17/G). Sie wurde in der Apparatur so befestigt, daß sich der als Ort der Emission gekennzeichnete Teil des Wolframbandes genau im Streuzentrum befand. Um die Kathode des Photoelektronenvervielfachers vor Überlastung zu schützen, wurden beide Spalte des Monochromators nahezu ganz geschlossen. Das spektrale Signal der Wolframlampe wurde im Bereich von 300 bis 900 nm gemessen, wobei der eingebaute Synchronmotor den Monochromator mit einer Geschwindigkeit entsprechend 100 nm/min durchstimmte. Das Ausgangssignal des Photonen-zähl-systems wurde von dem Vielkanalanalysator zeitabhängig aufgezeichnet. Bei der gewählten Fortschaltzeit von einer Sekunde kann das in einem Kanal gespeicherte Signal einem Wellenlängenintervall von 1.667 nm zugeordnet werden. Bereits vor den Messungen waren sowohl die Genauigkeit der Wellenlängenanzeige als auch die Geschwindigkeit des Antriebs des Monochromators überprüft worden.

Die Wolframlampe wurde mit dem vorgeschriebenen Strom gespeist, der während der Messungen konstant gehalten wurde. Die sogenannte schwarze Temperatur der Lampe bei $\lambda_0 = 650 \text{ nm}$

wurde vor und nach jeder Eichmessung mit einem Teilstrahlungs-pyrometer (Pyro-Werk, Optix) bestimmt. Dazu wurde die Lampe in ihrer Halterung in Richtung des Pyrometers gedreht, um in beiden Fällen die Emission des Wolframbandes durch das aus Ultrasil bestehende Austrittsfenster der Lampe zu messen. Um die spektrale Empfindlichkeit des Detektionssystems mit möglichst hoher Genauigkeit bestimmen zu können, wurden insgesamt drei Eichmessungen durchgeführt, wobei jeweils eine andere Lampe des gleichen Typs eingesetzt wurde.

Aus der gemessenen schwarzen Temperatur T_s der Lampe wurde mit Hilfe des relativen Emissionsvermögens von Wolfram $\epsilon_w(\lambda_o, T)$ aus /15/ und unter Berücksichtigung der Transmission $\tau(\lambda)$ des Ultrasilfensters /16/ die tatsächliche Temperatur T_o des Wolframbandes berechnet. Für die verschiedenen Eichmessungen ergaben sich Temperaturen im Bereich von $T_o = 2687$ K bis 2926 K. Der absolute Fehler der Temperaturmessungen beträgt ca. ± 50 K.

Durch Vergleich des gemessenen Signals $S(\lambda)$ mit der spektralen Emission der Wolframlampe $I_w(\lambda, T_o)$:

$$I_w(\lambda, T_o) = I_s(\lambda, T_o) \cdot \epsilon_w(\lambda, T_o) \cdot \tau(\lambda) \quad (1)$$

($I_s(\lambda, T_o)$ = Schwarzkörperemission) gemäß der Gleichung:

$$S(\lambda) = I_w(\lambda, T_o) \cdot \epsilon_{\text{Det}}(\lambda) \quad (2)$$

kann nun die spektrale Empfindlichkeit des Detektionssystems $\epsilon_{\text{Det}}(\lambda)$ ermittelt werden. Dazu sind jedoch zwei Anmerkungen zu machen. Zum einen führt der Fehler der pyrometrischen Temperaturbestimmung infolge der exponentiellen Abhängigkeit von $I_w(\lambda, T)$ von der Temperatur T meist zu einem großen Fehler der absoluten spektralen Empfindlich-

keit, während die relative spektrale Empfindlichkeit aufgrund der geringen Verschiebung der Wellenlänge mit maximaler Emission weitaus besser bestimmt werden kann. Zum anderen ist zu unterscheiden zwischen der spektralen Empfindlichkeit für Leistungsmessungen ϵ_L [mA/W] und der für Photonen zählen ϵ_P (Quantenausbeute). In letzterem Fall ist in Gleichung 2 statt der pro Zeiteinheit emittierten Intensität $I_w(\lambda, T_0)$ die Zahl der pro Zeiteinheit emittierten Photonen der Wellenlänge λ einzusetzen: $I_w(\lambda, T_0)/(hc/\lambda)$. Die beiden Empfindlichkeiten sind durch die Beziehung $\epsilon_P = \epsilon_L \cdot hc/(e \cdot \lambda)$ miteinander verknüpft. In der vorliegenden Arbeit wird die relative spektrale Empfindlichkeit des Nachweissystems für Photonen zählen bestimmt, sie wird im folgenden mit $\epsilon(\lambda)$ bezeichnet.

Mit Hilfe des Planck'schen Strahlungsgesetzes erhält man schließlich folgende Formel für $\epsilon(\lambda)$, wobei alle für die relative Empfindlichkeit unwichtigen Konstanten unberücksichtigt blieben:

$$\epsilon(\lambda) = \lambda^4 \cdot (\exp(hc/\lambda k T_0) - 1) \cdot S(\lambda) / [\epsilon_w(\lambda, T_0) \cdot \tau(\lambda)] \quad (3)$$

Alle drei Eichmessungen wurden gemäß dieser Gleichung ausgewertet, wobei die wellenlängenabhängige Emission von Wolfram bei 2800 K aus /15/ durch ein Polynom vierten Grades dargestellt wurde. Die drei Ergebnisse wurden flächennormiert und anschließend addiert. Abbildung 4 zeigt das Endergebnis dieser Berechnungen, die relative Empfindlichkeit für Photonen zählen des gesamten Nachweissystems in Abhängigkeit der Wellenlänge.

Für eine bequemere Auswertung der Messungen von Fluoreszenzintensitäten wurde an die experimentell bestimmte Empfindlichkeitskurve eine Funktion $F(\lambda)$ angepaßt:

$$F(\lambda) = \left(\sum_{i=0}^9 p_i \lambda^i \right) / \left(\exp \left(\frac{\lambda - p_{10}}{p_{11}} \right) + 1 \right), \quad (4)$$

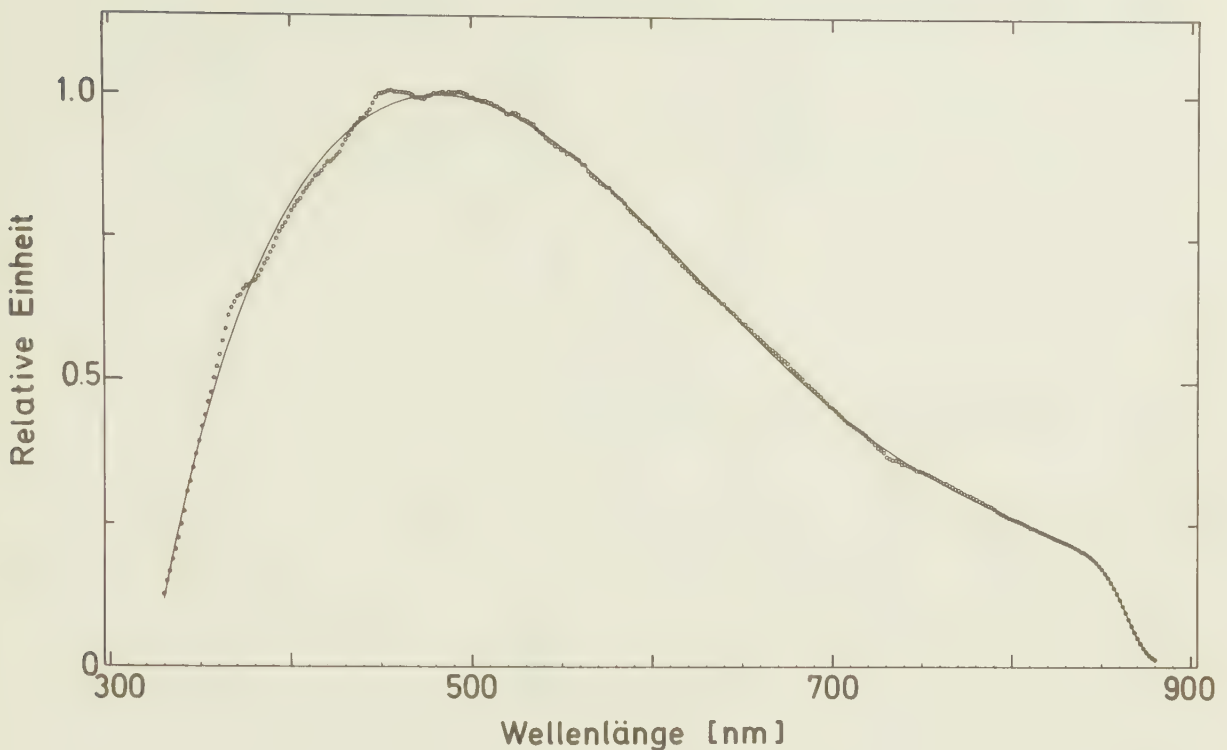


Abb. 4: Relative spektrale Empfindlichkeit für Photonen-
zählen des gesamten Nachweissystems. An die ex-
perimentell bestimmte Kurve wurde eine analyti-
sche Funktion angepaßt, die sich aus einem Polynom
neunten Grades und einem Ausdruck für die Ab-
bruchkante bei ca. 865 nm zusammensetzt.

die sich aus einem Polynom neunten Grades und einem Aus-
druck für eine Abbruchkante zusammensetzt, welche die lang-
wellige Nachweisgrenze der Photokathode bei ca. 865 nm
beschreibt. Im gesamten Wellenlängenbereich der gemessenen
IF-Fluoreszenz, nämlich ab 470 nm, wird die relative
Empfindlichkeit sehr gut durch diese Funktion repräsen-
tiert.

Der Fehler der relativen spektralen Empfindlichkeit $\varepsilon(\lambda)$
wird im wesentlichen durch den Fehler der pyrometrischen
Temperaturmessung bestimmt. Ausgehend vom Maximum der

Empfindlichkeit bei ca. 480 nm nimmt er zu kürzeren und längeren Wellenlängen zu. Bei 850 nm wurde der maximale Fehler zu ca. 8 % abgeschätzt. Aufgrund der Mittelung der drei Eichmessungen sollte der Fehler jedoch wesentlich kleiner sein und für die langen Wellenlängen nur etwa 3 % betragen.

II.3 Durchführung der Messungen

II.3.1 Prinzip

Wie bereits in Kapitel II.2 beschrieben, wurden die IF-Moleküle in einer Molekularstrahlapparatur synthetisiert. Bei der hierfür benutzten Reaktion $F + CF_3I \rightarrow IF + CF_3$ entsteht aufgrund der freigesetzten Gesamtenergie der Reaktion $E_{\text{tot}} = 54.2 \text{ kJ/mol}$ IF im elektronischen Grundzustand $X^1\Sigma^+$. Die Dynamik der Reaktion wird durch die Beteiligung des langlebigen Zwischenkomplexes CF_3IF bestimmt. Dies führt zu einer statistischen Besetzung der Vibrationsniveaus von IF, wobei das Niveau $v'' = 0$ mit der höchsten Wahrscheinlichkeit populierte wird /17, 18/. Ebenso ergibt sich eine statistische Verteilung der Rotationsenergie im Produktmolekül IF, so daß die Rotationsverteilung im Vibrationsniveau $v'' = 0$ durch die höchste Temperatur von $T \approx 650 \text{ K}$ beschrieben werden kann /17/. Wie anschließend gezeigt wird, ist eine hohe Besetzung der Ausgangszustände, insbesondere derjenigen mit hoher Rotationsquantenzahl J'' , von entscheidender Bedeutung für das hier beschriebene Experiment.

Ausgehend von dem Schwingungszustand $v'' = 0$ werden im zweiten Schritt des Experiments die Moleküle mit einem kontinuierlichen Farbstofflaser optisch selektiv in den elektronischen $B^3\Pi(0^+)$ -Zustand gepumpt. Dabei können

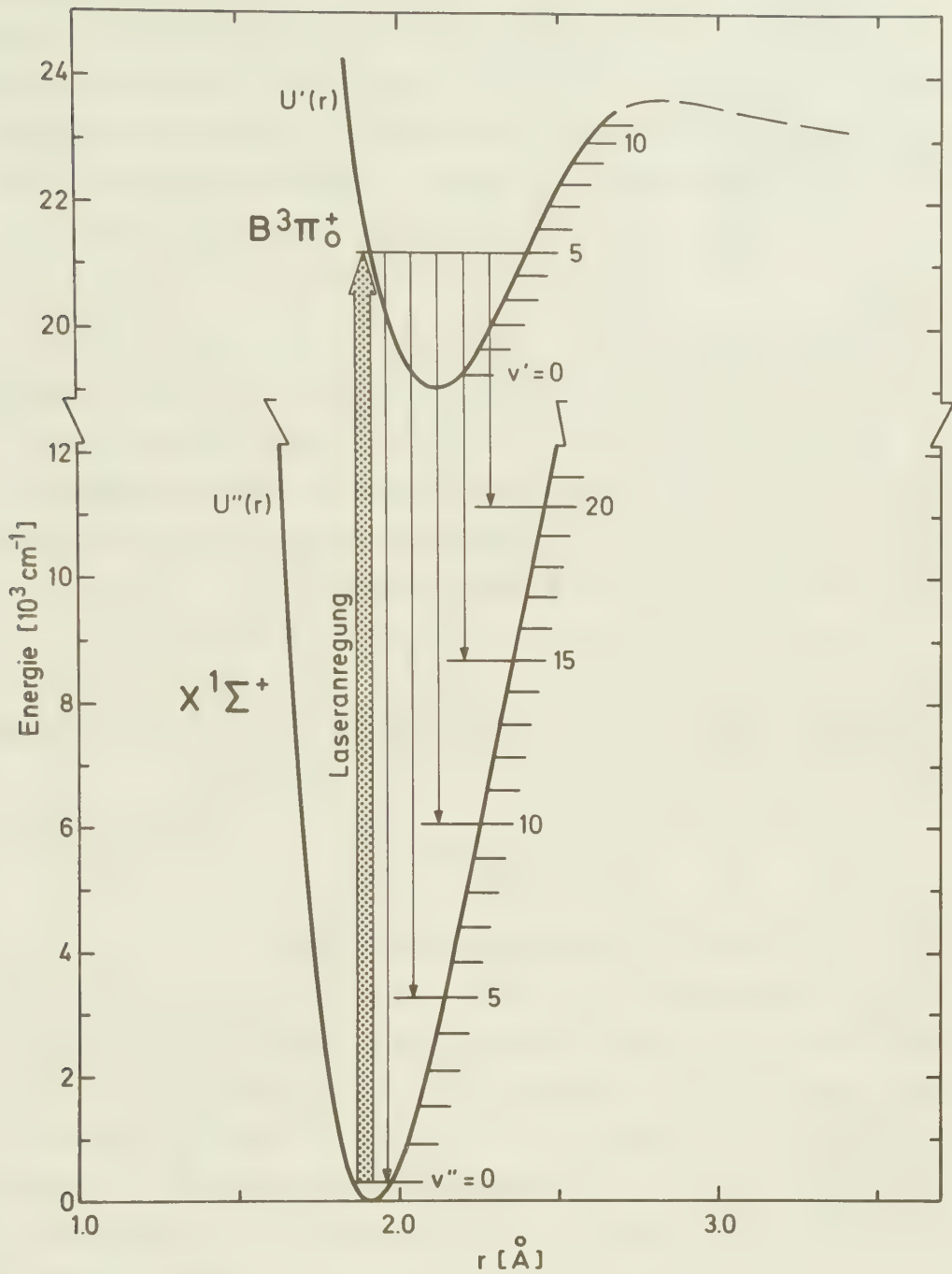


Abb. 5: Prinzip der Messungen: Nach selektiver Präparation einzelner Vibrations-Rotationsniveaus (v', J') im B-Zustand durch optisches Pumpen mit Hilfe des Farbstofflasers wird die Fluoreszenz spektral zerlegt und der Zerfall in die Vibrationsniveaus v'' des elektronischen Grundzustands quantitativ untersucht.

verschiedene obere Vibrationsniveaus v' besetzt werden. Aufgrund der noch ausreichend guten Besetzung der hohen Rotationszustände in $v'' = 0$ durch die chemische Reaktion ist es möglich, bei der Anregung einzelne Vibrations-Rotationsübergänge auszuwählen. Auf diese Weise werden die IF-Moleküle in einem genau definierten Rotations-Vibrationsniveau des elektronischen $B^3\Pi(O^+)$ -Zustands präpariert.

Im dritten Schritt des Experiments wird die Fluoreszenz spektral zerlegt und der Strahlungszerfall des präparierten Zustands in alle möglichen Vibrationsniveaus v'' des elektronischen Grundzustands quantitativ beobachtet. In Abbildung 5 wird das Prinzip der Messungen am Beispiel des Niveaus $v' = 5$ veranschaulicht.

Im folgenden Abschnitt wird die Auswahl der Anregungsübergänge diskutiert. Anschließend wird die Durchführung der Emissionsmessungen im Detail beschrieben.

II.3.2 Auswahl der Anregungsübergänge

Bei der Präparation der IF-Moleküle mit Hilfe des Farbstofflasers sind zwei wesentliche Punkte zu beachten. Zum einen muß das gewählte Vibrationsniveau v' - die Rotation kann hierbei vorerst vernachlässigt werden - ausreichend besetzt werden, weil sonst mangels Signalintensität die quantitative Messung des Strahlungszerfalls nicht möglich ist. Dies erfordert neben einer hinreichend hohen Besetzung des Ausgangsniveaus v'' durch die chemische Reaktion eine hohe Übergangswahrscheinlichkeit für die Laseranregung von v'' zu dem Niveau v' , sowie eine möglichst hohe Pumpleistung.

Zum zweiten darf der für die Anregung ausgewählte rovibronische Übergang des Moleküls nicht zufällig mit einem Übergang zu einem zweiten Vibrationsniveau im B-Zustand überlappen. Die Überlagerung zweier Emissionsspektren verhindert sonst eine präzise Auswertung. Auch die gleichzeitige Anregung verschiedener Rotationszustände desselben Vibrationsniveaus sollte nach Möglichkeit vermieden werden.

Während die Erfüllung des zweiten Kriteriums erst anhand von Laser-Anregungsspektren der betreffenden Bande, wie sie weiter unten ausführlich besprochen werden, von Fall zu Fall überprüft werden kann, läßt sich von vorneherein absehen, welche Vibrationsniveaus v' wegen mangelnder Intensität nicht untersucht werden können. Abbildung 6 zeigt die Franck-Condon-Faktoren der $(v',0)$ -Banden, die im wesentlichen die Stärke des Übergangs von der Grund-

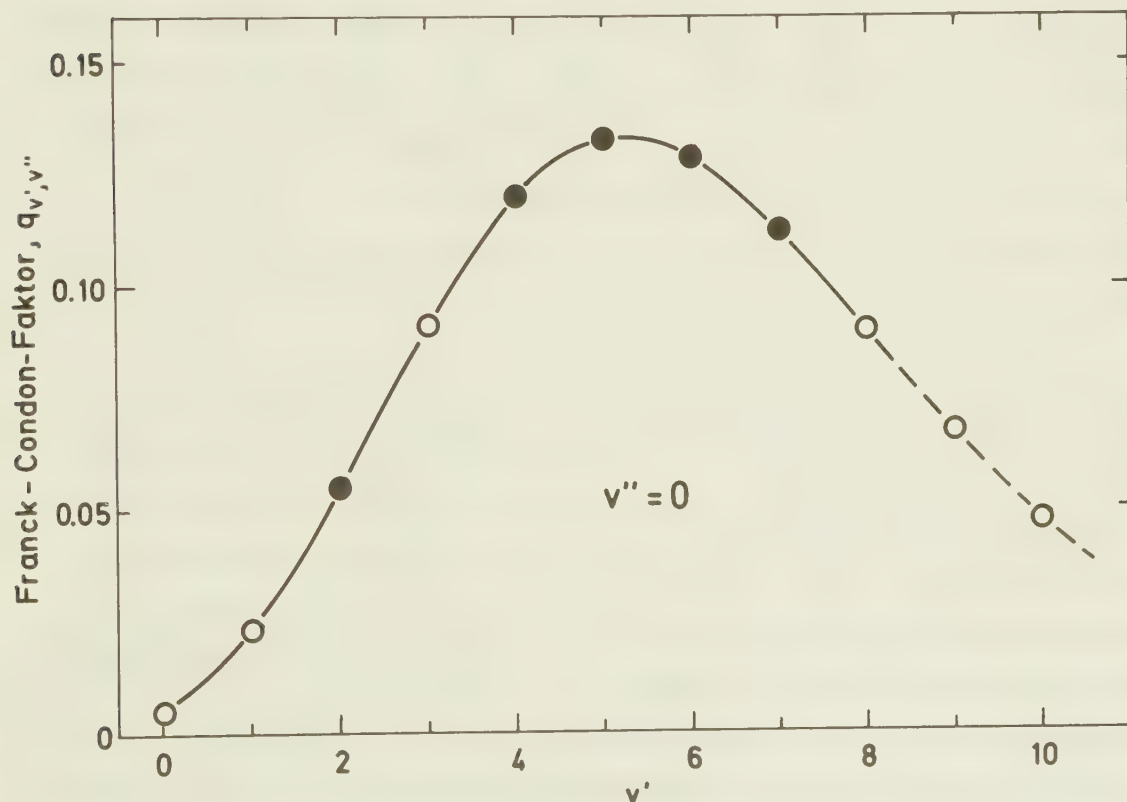


Abb. 6: Franck-Condon-Faktoren für die $(v',0)$ -Banden. Entsprechend der Condon-Näherung geben sie die Stärke des jeweiligen Übergangs wieder. Die schwarz gekennzeichneten Banden wurden für die selektive Anregung benutzt.

schwingung $v'' = 0$ im X-Zustand zum jeweiligen Vibrationsniveau v' im B-Zustand bestimmen (s. Kap. II.4.2.2). Aufgrund der im Vergleich zu $v' = 4$ um einen Faktor 25 bzw. 5 kleineren Übergangswahrscheinlichkeiten konnten die Niveaus $v' = 0$ und $v' = 1$ von $v'' = 0$ aus nicht genügend besetzt werden. Auch ein Ausweichen auf andere Banden $(0, v'')$ bzw. $(1, v'')$ bringt für die Anregung keine Verbesserung, da durch die chemische Reaktion die Ausgangsniveaus $v'' = 1$ und $v'' = 2$ im Vergleich zur Grundschiwingung $v'' = 0$ nur noch zu ca. 37 % bzw. 22 % populiert werden /18/. Diese Verschlechterung hebt in den meisten Fällen den Vorteil einer besseren Übergangswahrscheinlichkeit auf. Aus demselben Grund scheiterte auch die Anregung des Niveaus $v' = 3$ mit Hilfe des $(3,1)$ -Übergangs, wogegen der prinzipiell geeignetere $(3,0)$ -Übergang wegen gleichzeitiger Anregung mehrerer rovibronischer Zustände nicht verwendet werden konnte. Für die hohen Vibrationszustände ab $v' = 8$ waren ebenfalls keine Messungen möglich. Diese Niveaus besitzen zwar noch ausreichende Übergangswahrscheinlichkeiten für die Anregung aus der Grundschiwingung $v'' = 0$ (vgl. Abb. 6), jedoch treten bei $v' = 8$ und $v' = 9$ bereits bei den Rotationszuständen mit $J' \geq 52$ bzw. $J' \geq 7$ Prädissoziationseffekte auf /19a/.

Aus den eben dargelegten Intensitätsgründen wurden ausschließlich Übergänge $v'' \rightarrow v'$ angeregt, die von dem durch die Reaktion bevorzugt besetzten Schwingungszustand $v'' = 0$ ausgehen. Die Auswahl des speziellen Rotationsübergangs der jeweiligen Bande $(v', 0)$ wurde auf der Grundlage von Laser-Anregungsspektren getroffen. Um die experimentelle Anordnung nicht durch Entfernen des Monochromators ändern zu müssen, wurden am Monochromator beide Spalte geöffnet (2 mm) und der betrachtete Wellenlängenbereich eingestellt. Sodann wurde der Laser mit sehr niedriger Geschwindigkeit entsprechend ca. $3.7 \cdot 10^{-3}$ nm/s durch-

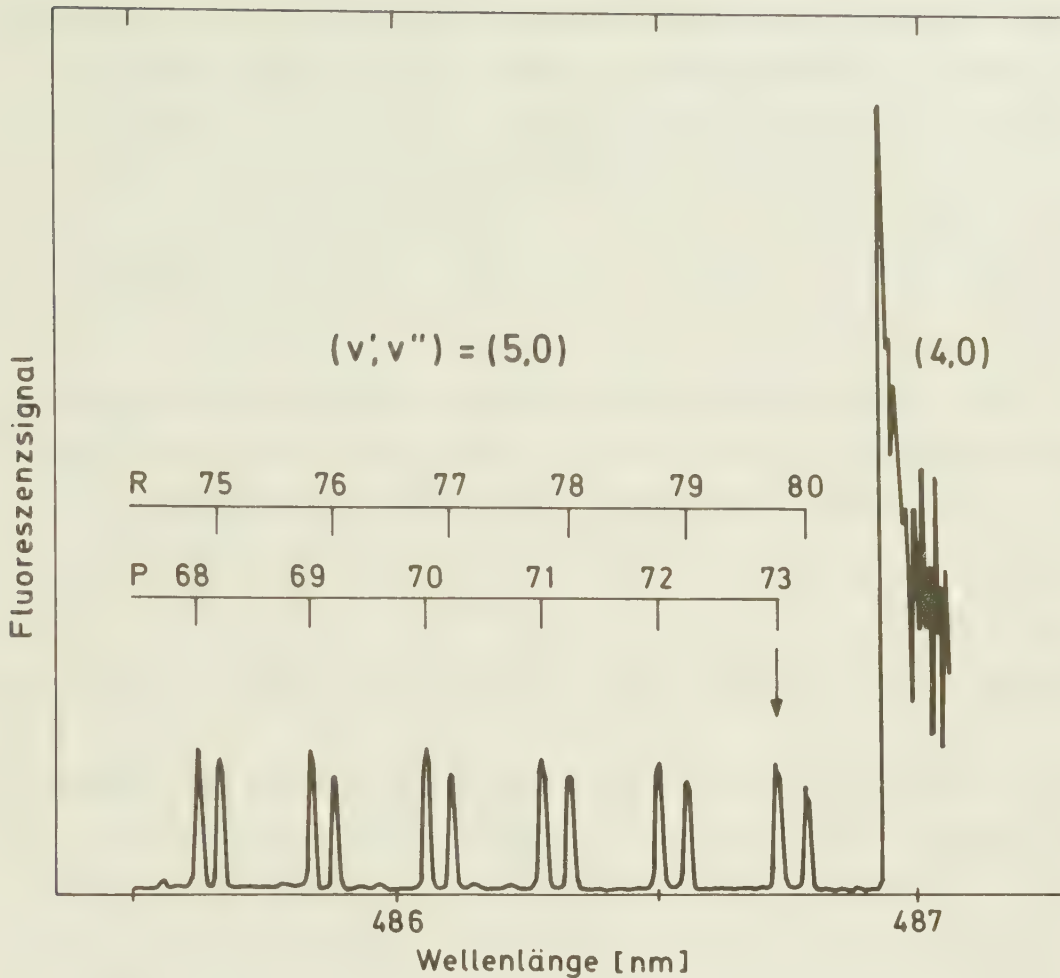


Abb. 7: Rotationsaufgelöstes Laser-Anregungsspektrum der (5,0)-Bande in der Nähe des (4,0)-Bandenkopfes. Zur zustandsselektiven Präparation von IF im Schwingungszustand $v' = 5$ wurde die P_{73} -Linie gewählt.

gestimmt. Abbildung 7 zeigt als Beispiel das Anregungsspektrum der (5,0)-Bande unmittelbar vor dem Kopf der (4,0)-Bande bei ca. 487 nm. Man sieht, daß eine Doppelanregung zu einem anderen Niveau $v' \neq 5$ in diesem Fall ausgeschlossen ist. Zudem sind im gezeigten Wellenlängenbereich die Rotationslinien des R- und P-Zweigs deutlich getrennt. Ihre Breite entspricht der Laserbandbreite von 20 GHz.

Da bei dem betrachteten B $\rightarrow$ X-Bandensystem von IF der Bandenkopf jeweils vom R-Zweig gebildet wird, ist die Rotationsquantenzahl J'' der R-Linien höher als die der benachbarten P-Linien. Aufgrund der Boltzmann-Rotationsverteilung im Ausgangszustand $v'' = 0$ zeigen deshalb die P-Linien etwas mehr Intensität und sind somit für die Anregung besser geeignet. Im Fall der (5,0)-Bande wurde die P_{73} -Linie für die selektive Laseranregung gewählt. Die Wahl einer Rotationslinie in der Nähe eines nachfolgenden Bandenkopfes ist insofern von Vorteil, als der selektierte Übergang und damit auch der präparierte rovibronische Zustand ohne weiteren experimentellen Aufwand allein durch die Spektroskopie von IF identifiziert werden kann. Zudem ist von der experimentellen Seite her gesehen das Auffinden des entsprechenden Übergangs besonders einfach.

In ähnlicher Weise wurden auch für die anderen untersuchten Niveaus v' geeignete Anregungsübergänge ausgewählt. Nicht in allen Fällen waren jedoch die Verhältnisse ähnlich günstig wie bei der Präparation des Niveaus $v' = 5$. Zum einen ändern sich in der Folge der $(v',0)$ -Übergänge mit den Rotationskonstanten für den oberen Vibrationszustand v' die Abstände der benachbarten R- und P-Linien im Anregungsspektrum. Bei der (2,0)-Bande z.B. beträgt der Abstand der P_{56} -Linie von der R_{64} -Linie nur 25.5 GHz, so daß, um eine simultane Besetzung verschiedener J' -Zustände zu verhindern, der P_{56} -Übergang nicht zentral angeregt werden darf. Darüberhinaus wird das B $\rightarrow$ X-Bandensystem von IF mit wachsender Wellenlänge bis ca. 550 nm zunehmend dichter, wodurch sich die Gefahr einer gleichzeitigen Anregung eines zweiten Übergangs zu anderem v' ständig vergrößert. Dies war der entscheidende Grund, warum der Strahlungszerfall des Niveaus $v' = 3$ nicht vermessen wurde. Weder vor dem Kopf der (2,0)- noch dem der (4,1)-Bande konnte eine Rotationslinie der (3,0)-Bande gefunden werden, mit der eine Anregung ohne Überlappung möglich ist.

Insgesamt wurden fünf Vibrationsniveaus des elektronischen $B^3\Pi(O^+)$ -Zustands von IF angeregt. Die selektiv präparierten Rotations-Vibrationszustände, die benutzten Molekülübergänge und die entsprechenden Wellenlängen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die typischen Ausgangsleistungen des Lasers und die verwendeten Farbstoffe sind ebenfalls angegeben.

Somit konnte der Strahlungszerfall von beinahe der Hälfte aller stabilen Vibrationszustände v' im elektronischen B-Zustand von IF, bei dem die Prädissoziationsgrenze bei $v' = 10$ anzusetzen ist /19/, untersucht werden.

Präparierter Zustand		Benutzter Übergang		Laserleistung	Farbstoff
v'	J'	(v', v'')	λ [nm]	P [mW]	
2	55	$(2,0) P_{56}$	511.40	180	C 30
4	74	$(4,0) P_{75}$	496.05	220	C 102
5	72	$(5,0) P_{73}$	486.74	360	C 102
6	70	$(6,0) P_{71}$	477.96	380	C 102
7	64	$(7,0) P_{65}$	468.90	190	C 102

Tabelle 1: Zusammenstellung der selektiv präparierten Rotations-Vibrationsniveaus im B-Zustand

II.3.3 Fluoreszenzspektren

Nach der Auswahl einer speziellen Rotationslinie zur Anregung eines Vibrationsniveaus v' im B-Zustand wurde am Farbstofflaser die entsprechende Wellenlänge fest eingestellt und mit Hilfe des Monochromators die induzierte Fluoreszenz spektral zerlegt. Zuerst wurde durch gleichmäßiges Durchstimmen des Monochromators bei einer spektralen Spaltbreite von 1.5 nm ein Fluoreszenz-

spektrum in höherer Auflösung aufgezeichnet. Dadurch konnte die zustandsspezifische Anregung überprüft werden. Diese Übersichtsspektren zeigten jedoch auch, daß die Laserfrequenz über längere Meßzeiten nicht ganz konstant blieb. Um diesen Effekt zu kompensieren, wurde bei den quantitativen Messungen einerseits die Meßdauer möglichst kurz gehalten und andererseits durch Messen eines bestimmten Referenzübergangs in kurzen Abständen geprüft, ob sich in der Zwischenzeit die Laserfrequenz verändert hatte.

Als Beispiel eines Fluoreszenzspektrums in höherer Auflösung zeigt Abb. 8 das Ergebnis der quantitativen Untersuchung des Zustands $v' = 5, J' = 72$. Das Spektrum wurde

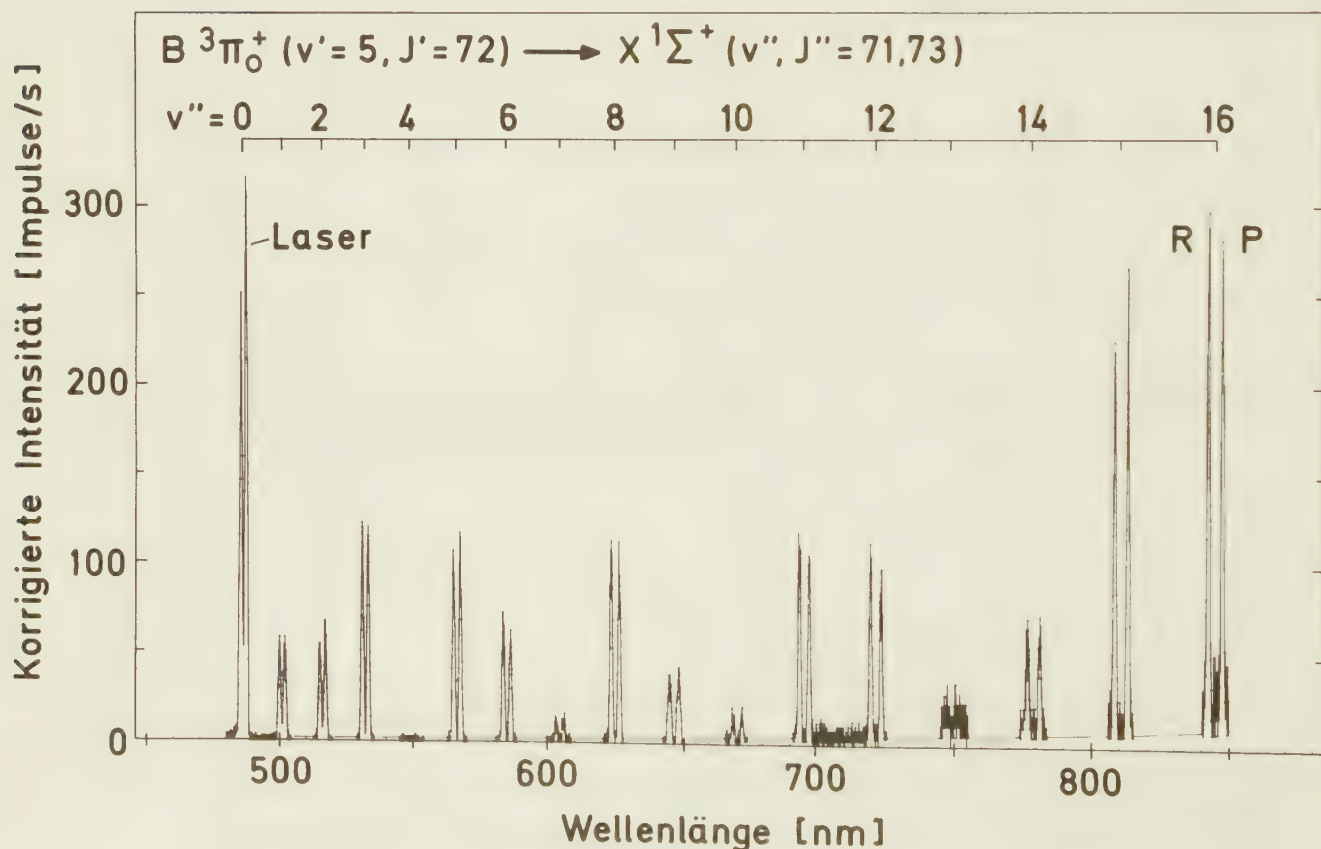


Abb. 8: Fluoreszenzintensitäten der $(5, v'')$ -Progression in höherer Auflösung. Das korrigierte Signal zeigt die auf dem Franck-Condon-Prinzip beruhende Variation der Einstein-Koeffizienten.

bei einer Spaltbreite von je 0.5 nm, entsprechend einer spektralen Breite von 1.5 nm, und einer Geschwindigkeit des Monochromators entsprechend 0.0833 nm/s vom Vielkanalanalysator mit 1s Einzählzeit aufgezeichnet. Spätestens nach der Messung von je drei Übergängen wurde anhand des Signals des Referenzübergangs (in diesem Fall der (5,3)-Übergang) die Laserfrequenz überprüft. Bei geringen Abweichungen wurde die Intensität der Übergänge zwischen zwei Referenzpunkten durch lineare Interpolation korrigiert (siehe Kap. II.4.1).

In Abbildung 8 sind die beiden Rotationslinien (R_{71} und P_{73}) eines jeden vibronischen Übergangs $v' = 5 \rightarrow v''$ jeweils deutlich getrennt. Ihre Breite entspricht der spektralen Spaltbreite von 1.5 nm. Beide Linien zeigen auch annähernd gleiche integrale Intensität, aufgrund der Zählstatistik ist ihre exakte Höhe manchmal leicht unterschiedlich. Das deutlich höhere Signal der P-Linie des (5,0)-Übergangs ist auf den Beitrag des Laserstreulichts zurückzuführen. Die experimentell bestimmten Intensitäten wurden für die Darstellung in Abbildung 8 mit Hilfe der spektralen Detektionsempfindlichkeit korrigiert (vgl. Kap. II.2.3). Der Einfluß dieser Korrektur zeigt sich in dem Ansteigen der Verbindungslinien zwischen den Vibrationsübergängen, die einem konstanten Untergrundsignal von 2 Impulsen pro Sekunde entsprechen. Dieser Wert stimmt im Mittel mit dem tatsächlichen Untergrundsignal überein, das zwischen den Übergängen zu $v'' = 0$ und 1 sowie $v'' = 11$ und 12 angegeben ist. Normalerweise wurden diese Wellenlängenbereiche, um Meßzeit zu sparen, bei den quantitativen Messungen ausgelassen. Da bei der Korrektur die gemessene Intensität der Übergänge außerhalb des Maximums der spektralen Empfindlichkeitskurve verschieden stark angehoben wird, zeigt die als Intensitätsmaßstab angegebene experimentelle Zählrate nur die Größenordnung des Signals.

Rein qualitativ zeigen bereits die starken Schwankungen des Fluoreszenzsignals in Abbildung 8 die Variation der Einstein-Koeffizienten für spontane Emission und damit der Übergangswahrscheinlichkeiten. Die auf den ersten Blick scheinbar willkürlichen Änderungen unterliegen dem Franck-Condon-Prinzip. Die Intensitätsmodulation der Fluoreszenzspektren wird in Kapitel II.4.2.1 anhand dieses Prinzips erklärt.

Nachdem durch das klare Bild dieser Fluoreszenzmessungen die selektive Anregung eines einzelnen rovibronischen Zustands nachgewiesen war, konnte für eine zweite Art von Messungen auf die hohe spektrale Auflösung verzichtet werden. Durch Öffnen der Monochromatorspalte auf 1.5 mm konnte trotz zehnfacher Geschwindigkeit (0.833 nm/s) ein deutlich höheres Signal erzielt werden. Aufgrund der stark verkürzten Meßdauer war es ausreichend, zur Kontrolle der Laserfrequenz die Intensität des Referenzübergangs zu Beginn, in der Mitte und am Ende des Fluoreszenzspektrums zu messen. Abbildung 9 zeigt als Beispiel den Strahlungszerfall desselben Niveaus ($v' = 5$, $J' = 72$) in geringer Auflösung. R- und P-Linie sind hier nicht mehr getrennt, so daß der Anteil des Laserstreulichts bei der P_{73} -Linie die gesamte Intensität des (5,0)-Übergangs verfälscht. Die beobachtete Breite des Emissionssignals ist gegeben durch die Summe aus der spektralen Spaltbreite (4.5 nm) und dem Abstand zwischen der R- und P-Linie eines jeden Dubletts. Mit zunehmender Vibrationsquantenzahl v'' vergrößert sich dieser Abstand, so daß in diesem Fall - im Gegensatz zu Abbildung 8 - die Intensität eines Übergangs nicht durch seine höchste Zählrate repräsentiert werden kann. Dies ist die Ursache des unterschiedlichen optischen Eindrucks der beiden Ergebnisse. Die integralen Intensitäten der verschiedenen Übergänge, die für die Auswertung herangezogen werden, zeigen jedoch in beiden Fällen exakt dieselbe Variation.

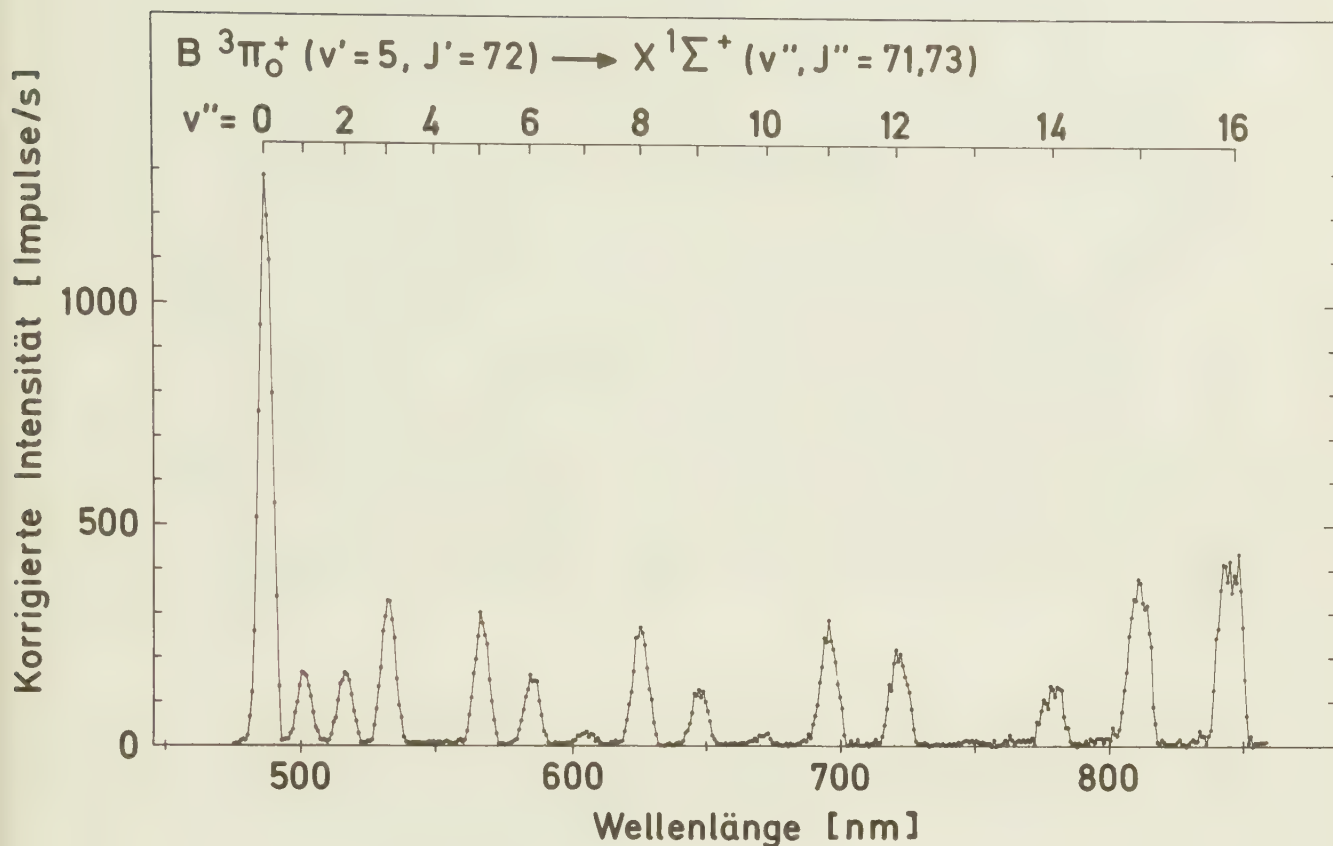


Abb. 9: Korrigierte Fluoreszenzintensitäten der $(5, v'')$ -Progression in geringer spektraler Auflösung. Wegen der unterschiedlichen Überlagerung der R- und P-Linien infolge ihres zunehmenden Abstands sind die Intensitätsverhältnisse gegenüber Abb. 8 scheinbar verändert.

Problematisch war aufgrund des Laserstreulichts der Anschluß des Anregungsübergangs $(v', 0)$ an den Rest der jeweiligen Progression. Der hohe Beitrag des Laserstreulichts zum Fluoreszenzsignal der P-Linie bei guter Auflösung (vgl. Abb. 8), bzw. bei geringer Auflösung zum gesamten Signal der $(v', 0)$ -Übergänge (vgl. Abb. 9), wurde jedoch nur durch die Rückspiegelung des Lasers zum Zweck der Signalerhöhung hervorgerufen (vgl. Kap.II.2.2). Bei einfachem Laserdurchgang lag der Beitrag des Streu-

lichts innerhalb der statistischen Schwankungen des Signals. Deshalb wurde für jedes Niveau v' zusätzlich das Intensitätsverhältnis des Anregungsübergangs $(v',0)$ zum jeweiligen Referenzübergang ohne Laserrückspiegelung untersucht. Der Anschluß der $(v',0)$ -Übergänge stützt sich mit Ausnahme des Niveaus $v' = 2$ nur auf Intensitäten der R-Linie aus Messungen mit höherer Auflösung. Im Fall des Niveaus $v' = 2$ waren infolge der geringen Wahrscheinlichkeit für den Anregungsübergang $(2,0)$ (vgl. Abb. 6) wegen mangelndem Signal überhaupt nur wenige Messungen mit höherer spektraler Auflösung möglich. Für den Anschluß des $(2,0)$ -Übergangs mußten aus demselben Grund auch Messungen mit geringer Auflösung einbezogen werden.

Mit den besprochenen experimentellen Varianten wurden die Fluoreszenzintensitäten der fünf Vibrationsniveaus $v' = 2, 4, 5, 6$ und 7 des elektronischen B-Zustands von IF im gesamten sichtbaren Spektralbereich quantitativ vermessen. Tabelle 2 gibt darüber Aufschluß, bis zu welchen Vibrationsquantenzahlen v'' die verschiedenen Progressionen untersucht werden konnten.

Präparierter Zustand		v'' -Progression		Referenz- übergang (v', v'')	Wellenlängen [nm]	
v'	J'	v''	J''		$\lambda(v''=0)$	$\lambda(v''_{\max})$
2	55	0...14	54, 56	(2,1)	510.60	848.04
4	74	0...16	73, 75	(4,3)	495.04	871.69
5	72	0...16	71, 73	(5,3)	485.80	843.85
6	70	0...17	69, 71	(6,2)	477.08	852.62
7	64	0...18	63, 65	(7,4)	468.12	860.76

Tabelle 2: Bereiche der untersuchten v'' -Progressionen.
Die angegebenen Emissionswellenlängen sind Mittelwerte der R- und P-Rotationslinien.

Wie im anschließenden Kapitel gezeigt wird, geben die korrigierten Intensitäten für jede einzelne Progression die Einstein-Koeffizienten für spontane Emission im richtigen Verhältnis wieder. Es bleibt nun noch die Aufgabe, die Intensität der einzelnen Progressionen relativ zueinander zu normieren. Experimentell wäre dazu die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses z.B. der jeweiligen Referenzübergänge erforderlich gewesen. Eine solche Messung kann jedoch nicht mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden. Die relative Normierung der fünf Progressionen wird deshalb auf der Grundlage der Theorie der Übergangsintensitäten durchgeführt. Auf dieses Verfahren wird im folgenden Kapitel bei der Auswertung der Meßergebnisse näher eingegangen.

II.4 Experimentelle Übergangswahrscheinlichkeiten des B→X-Bandensystems von IF

II.4.1 Auswertung und Ergebnisse

Bei einem elektronischen Übergang mit $v', J' \rightarrow v'', J''$ ist das durch Photonen zählen beobachtete Signal S der spontanen Emission gegeben durch /20, 21/:

$$S = \frac{I_{v', J', v'' J''}}{hc \tilde{\nu}} = \frac{64\pi^4}{3h} N_{v', J'} \frac{S_{J', J''}}{2J'+1} \tilde{\nu}^3 \cdot |R_{v', v''}|^2, \quad (5)$$

mit	$I_{v', J', v'' J''}$	emittierte Intensität,
	$\tilde{\nu} = 1/\lambda$	Frequenz des Übergangs in Wellenzahlen,
	$N_{v', J'}$	Besetzung des Ausgangszustands,
	$S_{J', J''}$	Rotationslinienstärke, gegeben durch den Hönl-London-Faktor,
	$R_{v', v''}$	vibronisches Übergangsmoment.

Das vibronische Übergangsmoment $R_{v',v''}$ wird in diesem Abschnitt als Ganzes betrachtet und noch nicht in den Anteil der Kernbewegung (Franck-Condon-Faktor) und das elektronische Übergangs-Dipolmoment aufgespalten (hierzu siehe Kap. II.5).

Für die weitere Auswertung ist zu beachten, daß gemäß dem im vorhergehenden Kapitel II.3 beschriebenen Meßverfahren die relativen Intensitätsverhältnisse innerhalb der fünf v'' -Progressionen ermittelt wurden, die Progressionen jedoch untereinander nicht normiert sind. Deshalb wird an dieser Stelle jede v'' -Progression einzeln betrachtet. Wie im folgenden diskutiert wird, läßt sich Gleichung 5 dann weiter vereinfachen.

Die Hönl-London-Faktoren sind für den $B \rightarrow X$ -Übergang von IF ($\Omega' = 0 \rightarrow \Omega'' = 0$) gegeben durch $S_{J',J''} = J'$ für den R-Zweig und $S_{J',J''} = J'+1$ für den P-Zweig /13/. Der zu erwartende Signalunterschied zwischen R- und P-Emissionslinie liegt für die untersuchten hohen Rotationsquantenzahlen J' (vgl. Tab. 2) zwischen 1.3 % und 1.8 % und damit bei Messungen mit höherer spektraler Auflösung innerhalb der Signalschwankungen aufgrund der Zählstatistik. Bei Messungen mit geringer Auflösung hat dieser Faktor keinen Einfluß. Aus diesem Grund kann die Rotationslinienstärke vernachlässigt werden.

Die Besetzung des Niveaus v',J' hängt ab von der Besetzung des Zustands v'',J'' durch die Synthesereaktion und von der Übergangswahrscheinlichkeit für die Laseranregung $v'',J'' \rightarrow v',J'$. Innerhalb einer v'' -Progression gilt für die Pumprate angeregter Moleküle $d/dt N_{v',J'}$:

$$\frac{d}{dt} N_{v',J'} \sim \phi_F \cdot \phi_{CF_3I} \cdot P, \quad (6)$$

sodaß nur etwaige Änderungen der Reaktandendurchflüsse ϕ und der Laserleistung P zu berücksichtigen sind.

Für das entsprechend der Detektionsempfindlichkeit korrigierte Signal erhält man schließlich folgende einfache Beziehung:

$$S \sim \nu^3 |R_{\nu', \nu''}|^2 \sim A_{\nu', \nu''} \quad (7)$$

das Signal S ist also den Einstein-Koeffizienten A für spontane Emission direkt proportional.

Aus den gemessenen Fluoreszenzintensitäten wurden nun die relativen Übergangswahrscheinlichkeiten auf folgende Weise bestimmt. Von den am Vielkanalanalysator aufgezeichneten Emissionsspektren wurde die integrale Intensität eines jeden Übergangs - für R- und P-Linie getrennt - abgelesen und ein dem jeweiligen Untergrundsignal entsprechender Beitrag subtrahiert. Neben den bereits genannten Korrekturen für die spektrale Detektionsempfindlichkeit und für Änderungen der Laserleistung und der Reaktandendurchflüsse war gegebenenfalls noch ein Abdriften der Laserfrequenz zu berücksichtigen. In diesem Fall wurde die aktuelle Größe des Referenzsignals durch lineare Interpolation bestimmt.

Der Fehler dieser Näherung wurde mit Hilfe einer Testmessung abgeschätzt, bei der mehrmals hintereinander die Intensität des Referenzübergangs gemessen und in üblicher Weise ausgewertet wurde. Dabei wurden bei Messungen mit geringer Auflösung Abweichungen bis zu 5 %, bei hoher Auflösung bis zu 10 % beobachtet. Da zu diesen Abweichungen auch die Zählstatistik beiträgt, dürfte der Fehler der linearen Interpolation nur etwa die Hälfte betragen.

Bei der Berechnung des Frequenzfaktors ν^3 wurde im Fall hoher Auflösung für R- und P-Linie jeweils die exakte Frequenz verwendet, bei Messungen mit geringer Auflösung der Mittelwert aus beiden. Anschließend wurde aus allen verfügbaren experimentellen Daten, meistens zwischen 4 und 8 an der Zahl, der Mittelwert gebildet. Bei dieser Auswertung wurden die Intensitäten der einzelnen ν'' -Progressionen so normiert, daß der jeweilige Referenzübergang den Wert 1.0 besitzt.

Die Normierung der fünf v'' -Progressionen relativ zueinander wird mit Hilfe der Computer-Anpassung der experimentellen Ergebnisse an die theoretische Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeiten durchgeführt. Bei dieser Anpassung wird die Variation des elektronischen Dipolmoments ermittelt (siehe Kap. II.5.2). Hieraus können zusammen mit den entsprechenden Franck-Condon-Faktoren die Bandenintensitäten der Referenzübergänge $|R|_{v'}^2$ berechnet werden (vgl. Kap. II.5.1, Gl. 25). Um die von den Niveaus $v' = 4-7$ ausgehenden v'' -Progressionen auf die $(2, v'')$ -Progression zu normieren, werden sie mit den Faktoren $F_{v'} = |R|_{v'}^2 / |R|_{v'=2}^2$ multipliziert. Somit sind die relativen Intensitäten aller in der vorliegenden Arbeit vermessenen Übergänge mit hoher Genauigkeit bekannt. Sie sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Daneben sind die jeweiligen Standardabweichungen der experimentellen Daten als Fehler aufgeführt. Die Unsicherheiten der relativen Normierung sind sehr klein (siehe Kap. II.5.3) und können vernachlässigt werden.

Die auf diese Weise in einer relativen Einheit ermittelten Bandenintensitäten können darüberhinaus mit Hilfe der Lebensdauer eines der untersuchten Zustände auch absolut normiert werden. Die Strahlungslebensdauer eines rovibronischen Niveaus (v', J') ist definiert als das Inverse der Summe der Einsteinfaktoren $A_{v', v''}$ für spontane Emission zu allen Zuständen (v'', J'') tieferliegender elektronischer Niveaus /21, 22/. Im Fall von Jodmonofluorid spielen vom elektronischen B-Zustand nur Übergänge zum Grundzustand eine Rolle. Es gilt:

$$(\tau_{v'})^{-1} = \sum_{v''} A_{v', v''} = \frac{64\pi^4}{3h} \sum_{v''} \tilde{\nu}_{v', v''}^3 |R_{v', v''}|^2 \quad (8)$$

In dieser Gleichung ist die Molekülrotation nicht mehr explizit enthalten, da sich die relativen Beiträge der R- und P-Linie eines Dubletts jeweils zu 1 addieren.

v''	$v' = 2$ ($J' = 55$)	$v' = 4$ ($J' = 74$)	$v' = 5$ ($J' = 72$)	$v' = 6$ ($J' = 70$)	$v' = 7$ ($J' = 64$)
0	0.385 $\pm$.029	0.789 $\pm$.155	0.830 $\pm$.098	0.765 $\pm$.049	0.692 $\pm$.091
1	1.000 $\pm$.010	0.562 $\pm$.055	0.203 $\pm$.028	0.019 $\pm$.005	0.020 $\pm$.007
2	0.789 $\pm$.061	0.013 $\pm$.008	0.226 $\pm$.018	0.429 $\pm$.004	0.419 $\pm$.017
3	0.080 $\pm$.006	0.561 $\pm$.006	0.482 $\pm$.005	0.140 $\pm$.013	0.007 $\pm$.004
4	0.323 $\pm$.065	0.334 $\pm$.039	0.005 $\pm$.001	0.219 $\pm$.016	0.404 $\pm$.004
5	0.975 $\pm$.072	0.078 $\pm$.035	0.495 $\pm$.042	0.380 $\pm$.032	0.041 $\pm$.010
6	0.806 $\pm$.082	0.695 $\pm$.034	0.345 $\pm$.027	0.007 $\pm$.003	0.315 $\pm$.023
7	0.172 $\pm$.025	0.461 $\pm$.059	0.062 $\pm$.005	0.518 $\pm$.060	0.242 $\pm$.043
8	0.436 $\pm$.050	0.056 $\pm$.035	0.715 $\pm$.047	0.209 $\pm$.033	0.077 $\pm$.016
9	1.764 $\pm$.071	0.964 $\pm$.101	0.369 $\pm$.047	0.167 $\pm$.019	0.542 $\pm$.112
10	2.627 $\pm$.105	1.290 $\pm$.141	0.085 $\pm$.017	0.838 $\pm$.107	0.063 $\pm$.011
11	2.549 $\pm$.102	0.202 $\pm$.032	1.137 $\pm$.225	0.218 $\pm$.018	0.415 $\pm$.047
12	1.690 $\pm$.167	0.369 $\pm$.020	1.037 $\pm$.143	0.286 $\pm$.029	0.772 $\pm$.133
13	0.791 $\pm$.033	2.272 $\pm$.152	0.051 $\pm$.025	1.334 $\pm$.123	0.050 $\pm$.031
14	0.289 $\pm$.049	3.438 $\pm$.138	0.740 $\pm$.057	0.868 $\pm$.082	0.576 $\pm$.100
15		2.989 $\pm$.217	2.733 $\pm$.203	0	1.345 $\pm$.188
16		2.179 $\pm$.293	3.926 $\pm$.216	1.320 $\pm$.177	0.400 $\pm$.067
17				3.166 $\pm$.559	0.206 $\pm$.032
18					2.211 $\pm$.230

Tabelle 3: Relative experimentelle Übergangswahrscheinlichkeiten $|R_{v',v''}|^2$ des B $\rightarrow$ X-Bandensystems von IF. Alle Werte sind auf den Referenzübergang (2,1) der v'' -Progression zu $v' = 2$ normiert.

Die benötigten Strahlungslebensdauern des elektronischen B-Zustands von IF wurden von Clyne und McDermid gemessen. Die Autoren bestimmten die Lebensdauern definierter Rotations-Vibrationsniveaus aus dem Abklingverhalten der von

einem gepulsten Farbstofflaser induzierten B $\rightarrow$ X-Fluoreszenz von IF in einem Strömungssystem /19a/.

Die absolute Normierung der Meßwerte wurde mit Hilfe des Niveaus $v' = 2$ durchgeführt. Für dieses Niveau konnte die Verteilung der emittierten Intensität in der v'' -Progression fast vollständig gemessen werden (vgl. II.4.2, Abb. 10). Die Lebensdauer des in der vorliegenden Arbeit untersuchten Niveaus ($v' = 2$, $J' = 55$) wurde von Clyne und McDermid allerdings nicht direkt gemessen. Aus diesem Grund wurde der für das Niveau $v' = 2$ angegebene Mittelwert von 7.1 ± 0.6 μ s verwendet, der aus den Lebensdauern der Rotationszustände bis zur Quantenzahl $J' = 49$ gebildet ist. Gebraucht man die in der Literatur für das Dipolmoment von Molekülen übliche Einheit Debye ($1 \text{ D} := 10^{-18} \text{ esu} \cdot \text{cm} = 3.336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, $1 \text{ D}^2 = 10^{-49} \text{ J} \cdot \text{m}^3$), so ergibt sich mit den Werten $\tau = 7.1 \mu\text{s}$ und $\sum_{v''} A_{2,v''} = 1.588 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ für die Summe der relativen experimentellen Einstein-Koeffizienten ein Faktor von $8.868 \cdot 10^{-3}$ für die absolute Normierung. Der Fehler dieser Normierung sollte insgesamt kleiner sein als 10 %. Er beruht im wesentlichen auf der Unsicherheit der benutzten Lebensdauer, da sich die experimentellen Fehler bei der Berechnung der Summe der relativen Einstein-Koeffizienten zum größten Teil gegenseitig eliminieren.

Zur Umrechnung in die absolute Einheit D^2 sind somit die in Tabelle 3 angegebenen relativen Übergangsintensitäten mit dem Faktor $8.868 \cdot 10^{-3}$ zu multiplizieren. Da das Verhältnis der experimentell bestimmten Werte hierdurch nicht verändert wird, werden für die folgenden Betrachtungen wegen ihrer größeren physikalischen Signifikanz die absolut normierten Übergangswahrscheinlichkeiten herangezogen.

II.4.2 Diskussion

Bereits bei der spektralen Zerlegung der Fluoreszenz des Niveaus $v' = 5$ (Abb. 8 und 9) waren starke Intensitätsunterschiede für die verschiedenen Vibrationsübergänge festgestellt worden. Diese Schwankungen zeigen sich auch bei den Übergangswahrscheinlichkeiten in Tabelle 3. Um ein klares Bild der Variationen zu geben und um ihre Systematik offenzulegen, sind die experimentellen Übergangswahrscheinlichkeiten der fünf v'' -Progression in Abb. 10 graphisch dargestellt. Die Progressionen beginnen jeweils bei $v'' = 0$, sind aber von unterschiedlicher Länge. Derjenige Teil der Progressionen, dessen Strahlung im infraroten Spektralbereich liegt und deshalb mit dem verwendeten Detektionssystem nicht nachgewiesen werden kann, wurde synthetisiert (siehe Anhang) und gestrichelt eingezeichnet. Bei dieser Darstellung wird insbesondere deutlich, daß die $(2, v'')$ -Progression nahezu komplett vermessen werden konnte. Dieser Umstand war Voraussetzung für die im vorangehenden Kapitel durchgeführte absolute Normierung der experimentellen Ergebnisse. Im folgenden Abschnitt wird der Wellencharakter der Übergangswahrscheinlichkeiten innerhalb der v'' -Progressionen anhand des Franck-Condon-Prinzips erläutert. Anschließend werden die experimentellen Ergebnisse mit den entsprechenden Franck-Condon-Faktoren verglichen.

II.4.2.1 Franck-Condon-Prinzip

Die periodische Struktur der Übergangswahrscheinlichkeiten innerhalb der v'' -Progressionen läßt sich mit Hilfe des Franck-Condon-Prinzips erklären. Diesem Prinzip liegt die Vorstellung zugrunde, daß der Elektronensprung in einem Molekül im Vergleich zur Vibrationsbewegung der Kerne in so kurzer Zeit stattfindet, daß die Kerne ihren Abstand und ihre Relativgeschwindigkeit nahezu beibehalten. Unter der Annahme, daß der elektronische Anteil des Übergangsmomentes annähernd konstant ist und durch einen Mittelwert $\bar{R}_e$ ersetzt

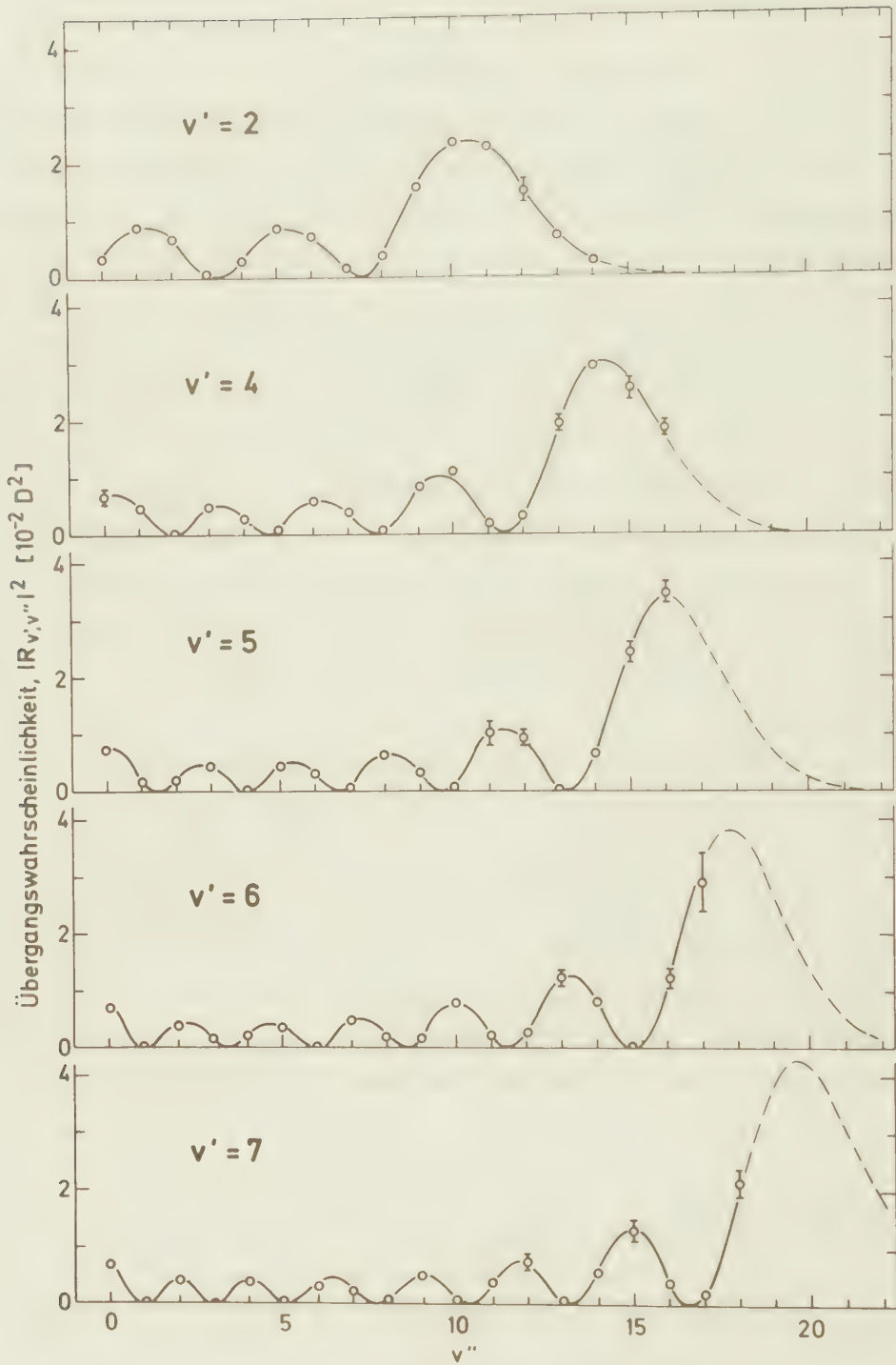


Abb. 10: Graphische Darstellung der Oszillationen der experimentell bestimmten Übergangswahrscheinlichkeiten (Tab. 3). Die Zahl der Maxima ist jeweils $v' + 1$. Die Erklärung wird durch das Franck-Condon-Prinzip gegeben (siehe Text). Generell zeigt sich eine Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeiten mit steigender Quantenzahl v'' .

werden kann (Condon-Näherung), besagt das Franck-Condon-Prinzip in seiner wellenmechanischen Formulierung, daß die Stärke eines Vibrationsübergangs $v' \rightarrow v''$ proportional ist zu dem Grad der "Überlappung" der entsprechenden Vibrations-Wellenfunktionen $\psi_{v'}$ und $\psi_{v''}$, d.h. zu dem Betragsquadrat ihres Produktes $|\int \psi_{v'}(r) \cdot \psi_{v''}(r) dr|^2$. Welche Auswirkungen das Franck-Condon-Prinzip speziell für das B $\rightarrow$ X-System von IF hat, wird am Beispiel der (5, v'')-Progression erläutert.

Abbildung 11 zeigt die mit Hilfe der RKR-Methode berechneten Potentialkurven der beiden elektronischen Zustände von IF (siehe Kap. II.4.2.2) sowie die Wellenfunktion $\psi_{v' = 5}$ des B-Zustands. Im elektronischen Grundzustand sind die Wellenfunktionen der Grundschiwingung $v'' = 0$ und der Niveaus $v'' = 8$ und $v'' = 15$ dargestellt. Derjenige Bereich des Kernabstands r , in dem die obere Wellenfunktion $\psi_{v' = 5}$ signifikant von 0 verschieden ist, ist durch die vertikalen Strichlinien angegeben. Aufgrund der Verschiebung beider Kurven gegeneinander ist dies der Bereich, in welchem die Potentialkurve des X-Zustands attraktiv ist. Die außerhalb des markierten Bereichs liegenden Teile der Wellenfunktionen des X-Zustands, insbesondere deren Extremum am linken Umkehrpunkt, tragen nichts zum Überlappungsintegral bei. Die Beiträge der anschließenden raschen Oszillationen der Wellenfunktionen des Grundzustands eliminieren sich zum größten Teil gegenseitig. Dies entspricht der Unwahrscheinlichkeit eines Übergangs mit größerer Impulsänderung der Kerne. Im vorliegenden Fall wird also die Größe des Überlappungsintegrals von der jeweiligen relativen Lage des rechten Randmaximums der unteren Wellenfunktion $\psi_{v''}$ zu der oberen Wellenfunktion $\psi_{v'}$ bestimmt. Diese Aussage ist zwar stark vereinfacht, da auch die dem rechten Randextremum benachbarten Oszillationen zum Integral beitragen. Modellrechnungen für den ähnlich gelagerten Fall des B $\rightarrow$ X-Systems von Schwefel haben jedoch gezeigt, daß man auch bei ausschließlicher Berücksichtigung des Randextremums stets ein qualitativ richtiges Ergebnis

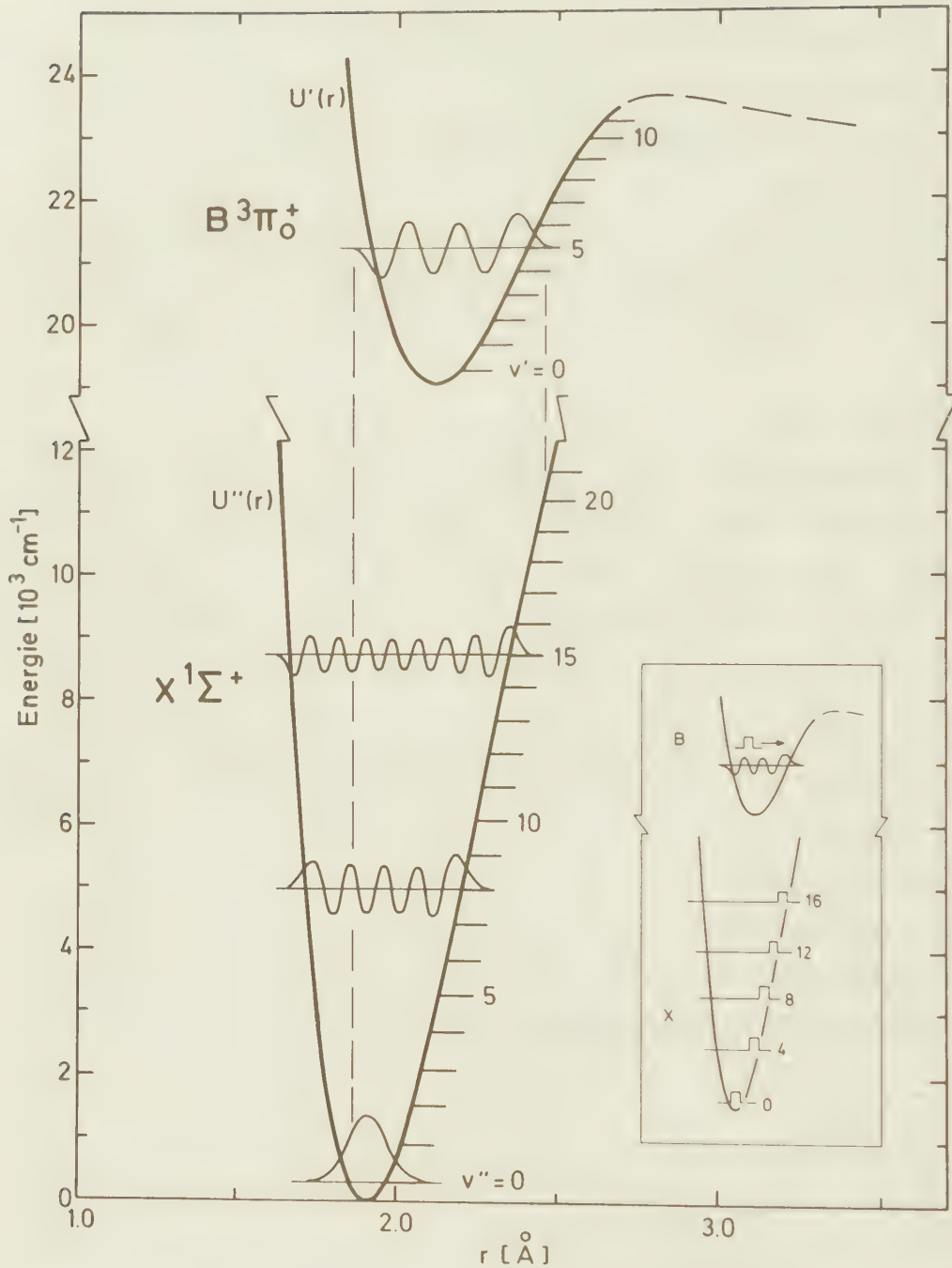


Abb. 11: Zur Erklärung der Intensitätsverteilung in den v'' -Progressionen: Das Überlappungsintegral der Vibrations-Wellenfunktionen nach dem Franck-Condon-Prinzip wird bestimmt vom Maximum der Wellenfunktion $\psi_{v''}$ am rechten Umkehrpunkt. Die Einblendung rechts veranschaulicht das "Ab-tasten" der oberen Wellenfunktion durch die rechten Maxima der unteren Wellenfunktionen.

erhält /3/. Mit steigender Vibrationsquantenzahl v'' wird nun das rechte Extremum von $\psi_{v''}$ dem attraktiven Ast der unteren Potentialkurve folgend zu größeren Kernabständen r verschoben. Auf diese Weise wird die obere Wellenfunktion $\psi_{v'}$, Schritt für Schritt "abgetastet". Dieser Vorgang ist in Abb. 11 in der Verkleinerung rechts unten skizziert. Da die Stärke der Übergänge durch das Quadrat des Überlappungsintegrals gegeben ist, wird im Experiment eine Intensitätsvariation von der Form einer $|\psi_{v'}|^2$ -Verteilung beobachtet. Sie besitzt $v'+1$ Maxima entsprechend der $v'+1$ Extrema der oberen Wellenfunktion $\psi_{v'}$. Durch den Beginn der Progression bei $v'' = 0$ wird allerdings die $|\psi_{v'}|^2$ -Verteilung der meisten Niveaus v' an ihrem linken Ende "abgeschnitten" (vgl. Abb. 10). Außerdem ist die experimentelle, gegen v'' aufgetragene Verteilung aufgrund der in radialer Richtung nicht äquidistanten Schritte beim "Abtasten" von $\psi_{v'}$, im Vergleich zur $|\psi_{v'}|^2$ -Verteilung verzerrt. Bis zu welcher Vibrationsquantenzahl v'' ungefähr eine Progression prinzipiell beobachtet werden kann, läßt sich in Abb. 11 an dem Schnittpunkt der rechten Strichlinie mit der unteren Potentialkurve ablesen.

Wesentliche Punkte der vorstehenden Interpretation lassen sich auch durch eine semiklassische Betrachtung herleiten. Danach finden die Vibrationsübergänge mit größter Wahrscheinlichkeit in der Nähe des klassischen Übergangs statt, bei dem sich während des Elektronensprungs weder der Kernabstand noch die Relativgeschwindigkeit der Kerne ändert. Für die Bestimmung des Kernabstands des klassischen Übergangs wird das Mulliken-Potential eingeführt, das auch für die Diskussion der r-Zentroid-Methode in Kapitel II.5 benötigt wird.

Die Relativbewegung der Kerne ist beim zweiatomigen Molekül allein durch die Vibration gegeben. Die entsprechende kinetische Energie $E_{\text{kin}}(r)$ ergibt sich aus dem Energieniveau der Vibration $E(v)$ und der potentiellen Energie, dargestellt

durch die Potentialkurve $U(r)$ des betreffenden elektronischen Zustands. Die Energiebilanz lautet:

$$E(v) = U(r) + E_{\text{kin}}(r) = \text{const.} \quad (9)$$

Durch das Mulliken-Potential $U_{M,v'}(r)$ wird nun die kinetische Energie des oberen elektronischen Zustands, $E'_{\text{kin}}(r)$, in den unteren transferiert /23/:

$$\begin{aligned} U_{M,v'}(r) &= U''(r) + E'_{\text{kin}}(r) = \\ &= U''(r) + E(v') - U'(r). \end{aligned} \quad (10)$$

Der Kernabstand r_0 des klassischen Übergangs $v' \rightarrow v''$ kann mit Hilfe des Mulliken-Potentials auf einfache Weise bestimmt werden:

$$U_{M,v'}(r_0) = E(v''). \quad (11)$$

Durch Einsetzen der Definition (Gleichung 10) erhält man:

$$\underbrace{E(v') - U'(r_0)}_{E'_{\text{kin}}(r_0)} = \underbrace{E(v'') - U''(r_0)}_{E''_{\text{kin}}(r_0)}, \quad (12)$$

so daß beide klassischen Bedingungen, die Erhaltung des Kernabstands und der Relativgeschwindigkeit, gleichzeitig erfüllt sind /6, 23/. Abbildung 12 zeigt die Gesamtenergie der Vibration $E(v')$ der fünf untersuchten Niveaus v' im B-Zustand und die entsprechenden Mulliken-Potentiale im X-Zustand. Der Kernabstand r_0 des klassischen Übergangs $v' \rightarrow v''$ ist gemäß Gleichung 11 durch den Schnittpunkt des Mulliken-Potentials $U_{M,v'}(r)$ mit dem Energieniveau $E(v'')$ gekennzeichnet. Der Verlauf der Mulliken-Potentiale entlang des attraktiven Astes der unteren Potentialkurve bestätigt damit die wellenmechanisch begründete Annahme, daß die Vibrationsübergänge bevorzugt in diesem Bereich des Kernabstands stattfinden.

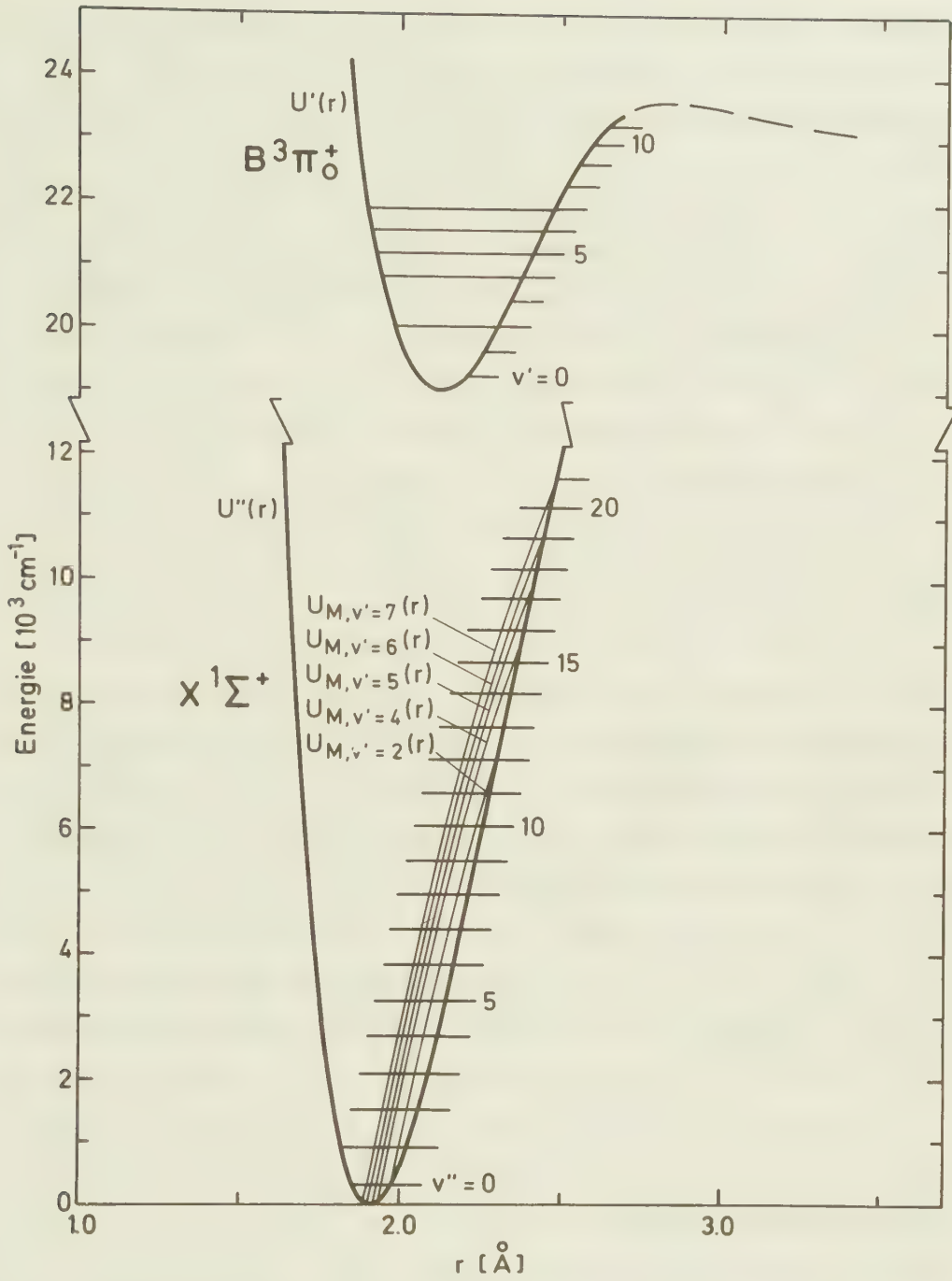


Abb. 12: Mulliken-Potentiale für die untersuchten Niveaus v' .
Der Schnittpunkt des Potentials $U_{M,v'}$ mit dem
Energieniveau $E(v'')$ markiert den Kernabstand des
klassischen Übergangs $v' \rightarrow v''$.

Außerdem zeigen die Potentiale, daß der klassische Übergang sich innerhalb einer v'' -Progression mit wachsendem v'' zu größeren Kernabständen verschiebt, was dem oben beschriebenen Prozeß des schrittweisen Abtastens entspricht. Zusätzlich sieht man, daß r_0 innerhalb einer v' -Progression (bei konstantem v'') monoton abnimmt. In Kap. II.5.1 wird gezeigt, daß für starke Übergänge $v' \rightarrow v''$ der klassische Kernabstand r_0 exakt dem quantenmechanischen Mittelwert $\bar{r}$ (r-Zentroid) entspricht. Während das klassische Bild insoweit mit dem wellenmechanischen übereinstimmt, kann es jedoch die wellenartige Intensitätsverteilung nicht erklären. Hierfür wird zusätzlich, wie zuvor beschrieben, die relative Phasenbeziehung der Wellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustands benötigt /1/.

Insgesamt ist also gezeigt worden, daß der Wellencharakter der experimentell bestimmten Übergangswahrscheinlichkeiten des B $\rightarrow$ X-Bandensystems von IF (vgl. Abb. 10) durch die Aussagen und Folgerungen des Franck-Condon-Prinzips qualitativ in allen Einzelheiten erklärt werden kann. Im anschließenden Kapitel werden daher die experimentellen Ergebnisse einem genaueren und quantitativen Vergleich mit berechneten Übergangswahrscheinlichkeiten (Franck-Condon-Faktoren) unterzogen.

II.4.2.2 Franck-Condon-Faktoren

Die Übergangswahrscheinlichkeiten eines zweiatomigen Moleküls sind unter der Annahme eines konstanten elektronischen Dipolmoments (Condon-Näherung) den Franck-Condon-Faktoren direkt proportional. Die Franck-Condon-Faktoren lassen sich mit theoretischen Methoden berechnen, wobei das Überlappungsintegral $|\int \psi_{v'} \psi_{v''}^* dr|^2$ numerisch ausgewertet wird. Für die Berechnung der radialen Wellenfunktionen ψ_v müssen jedoch zuerst die Potentialkurven $U(r)$ der beiden elektronischen Zustände konstruiert werden. Während man früher einfache analytische Ausdrücke wie z.B. Morse-Potentiale

benutzte, bevorzugt man seit einiger Zeit Rydberg-Klein-Rees (RKR)-Potentiale. Diese werden, ohne vorher eine Potentialform festzulegen, auf der Grundlage experimenteller Energiewerte der Vibration und Rotation konstruiert (siehe z.B. /21/). Im allgemeinen wird bei der Berechnung der Franck-Condon-Faktoren die Molekülrotation vernachlässigt ($J = 0$). Sollen jedoch die Übergangswahrscheinlichkeiten für einen speziellen Zustand (v', J') exakt berechnet werden, so ist der Beitrag der Rotation zu berücksichtigen und statt des Potentials $U(r)$ das effektive Potential:

$$U(r, J) = U(r) + \frac{\hbar^2}{2 \mu r^2} J(J+1) \quad (13)$$

zu verwenden /21, 24/. Auf diese Weise sind die Übergangswahrscheinlichkeiten implizit von der Molekülrotation abhängig. Wie stark sich diese Abhängigkeit bemerkbar macht, läßt sich anhand der Molekülkonstanten ungefähr abschätzen /25/. Allgemein sind jedoch sehr starke Auswirkungen der Molekülrotation nur dann zu erwarten, wenn sich die beiden Potentialkurven drastisch unterscheiden, wie beispielsweise bei Excimer-Systemen /24/.

Auf der Basis der neuen Molekülkonstanten /12/ wurden die Franck-Condon-Faktoren für das B $\rightarrow$ X-Bandensystem von IF - unter Berücksichtigung der Molekülrotation - nach der RKR-Methode neu berechnet /14/. Die in den Abbildungen 11 und 12 gezeigten Potentialkurven (für $J = 0$) stammen aus dieser Rechnung. Die gestrichelte Verlängerung der Potentialkurve des B-Zustands ist nur qualitativ richtig, sie deutet eine vermiedene Kreuzung mit einem abstoßenden O^+ -Zustand an. Abbildung 13 zeigt die neu berechneten Franck-Condon-Faktoren für das Niveau $v' = 5$ und die Rotationszustände $J = 0, 50$ und 80 . Während für die v'' -Progression mit $J = 80$ größere Abweichungen und eine deutliche Phasenverschiebung zu beobachten sind, unterscheiden sich die Ergebnisse für $J = 0$ und $J = 50$ kaum. Dieser Effekt ist auf die quadrati-

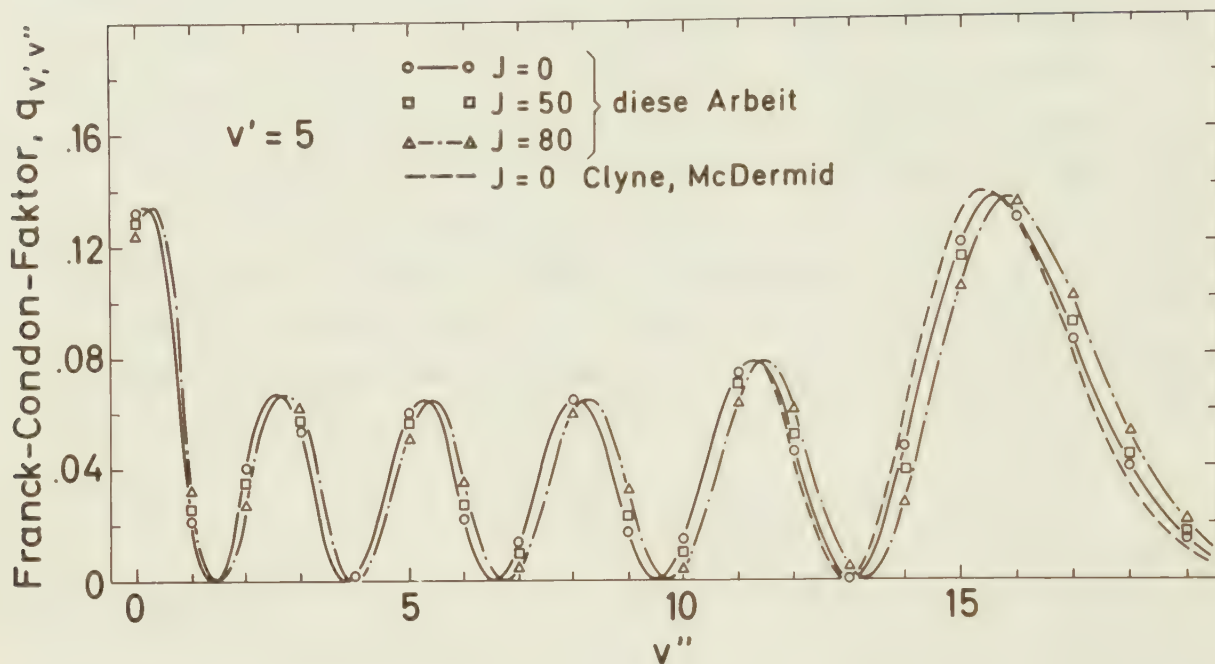


Abb. 13: Einfluß der Molekülrotation auf die Franck-Condon-Faktoren am Beispiel der $(5, v'')$ -Progression. Obwohl nur eine moderate Abhängigkeit vorliegt, ist sie in dieser Darstellung eindeutig zu erkennen. Die bisherigen Franck-Condon-Faktoren von Clyne und McDermid für $J = 0$ /9/ zeigen nur für höhere Vibrationsquantenzahlen $v'' \gtrsim 10$ Abweichungen von den neuen Werten.

sche Zunahme des Rotationsterms mit J zurückzuführen. Die bisherigen Literaturwerte für Franck-Condon-Faktoren ($J = 0$) für das $B \rightarrow X$ -System von IF von Clyne und McDermid /9/ stimmen für $v'' \lesssim 10$ mit den neu berechneten Faktoren bis auf wenige Prozent überein, für hohe Vibrationsquantenzahlen $v'' \gtrsim 10$ treten jedoch Abweichungen von etwa 10-20 % auf.

Als Folge der stärkeren Asymmetrie der Potentialkurve des B-Zustands (vgl. Abb. 12) wurde mit steigender Quantenzahl v' ein zunehmender Einfluß der Molekülrotation auf die

Franck-Condon-Faktoren festgestellt. Da nun einerseits eine Darstellung wie in Abb. 13 bereits geringe systematische Intensitätsänderungen als Phasenverschiebung deutlich macht, und andererseits die experimentelle Untersuchung der Übergangswahrscheinlichkeiten an hohen Rotationszuständen ($55 \leq J \leq 74$) vorgenommen wurde, ist ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse nur mit Franck-Condon-Faktoren sinnvoll, die für den entsprechenden Rotationszustand exakt berechnet wurden.

Abbildung 14 zeigt diesen Vergleich, wieder am Beispiel des Vibrationsniveaus $v' = 5$. Als erstes fallen dabei die starken Unterschiede in der Intensität der beiden Kurven auf. Während der Übergang $(5,0)$ zur Normierung benutzt wurde und beide Kurven hier die gleiche Höhe besitzen, weichen sie von Maximum zu Maximum weiter von einander ab. Die gemessene Intensität des $(5,16)$ -Übergangs ist sogar um einen Faktor von ca. 4.5 größer als aufgrund der Franck-Condon-Faktoren erwartet wird. Die beobachtete Diskrepanz der Intensität beider Kurven macht deutlich, daß im Fall des $B \rightarrow X$ -Systems von IF die Condon-Näherung für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten nicht adäquat ist. Im Gegensatz zur Intensitätsabweichung ist in Abb. 14 die exakte Phasengleichheit der beiden Kurven zu beachten. Sie demonstriert insbesondere die hohe Genauigkeit der durchgeführten Intensitätsmessung, beweist aber auch die Güte der neu berechneten Franck-Condon-Faktoren und indirekt die der zugrundeliegenden Molekülkonstanten, vor allem für die hohen Vibrationsquantenzahlen v'' .

Der Vergleich der experimentell bestimmten Übergangswahrscheinlichkeiten mit den Franck-Condon-Faktoren zeigt für alle fünf v'' -Progressionen dieselben Ergebnisse. Das starke Anwachsen der Intensität mit zunehmender Quantenzahl v'' ist in Abb. 10 in allen fünf Fällen zu erkennen. Dieser

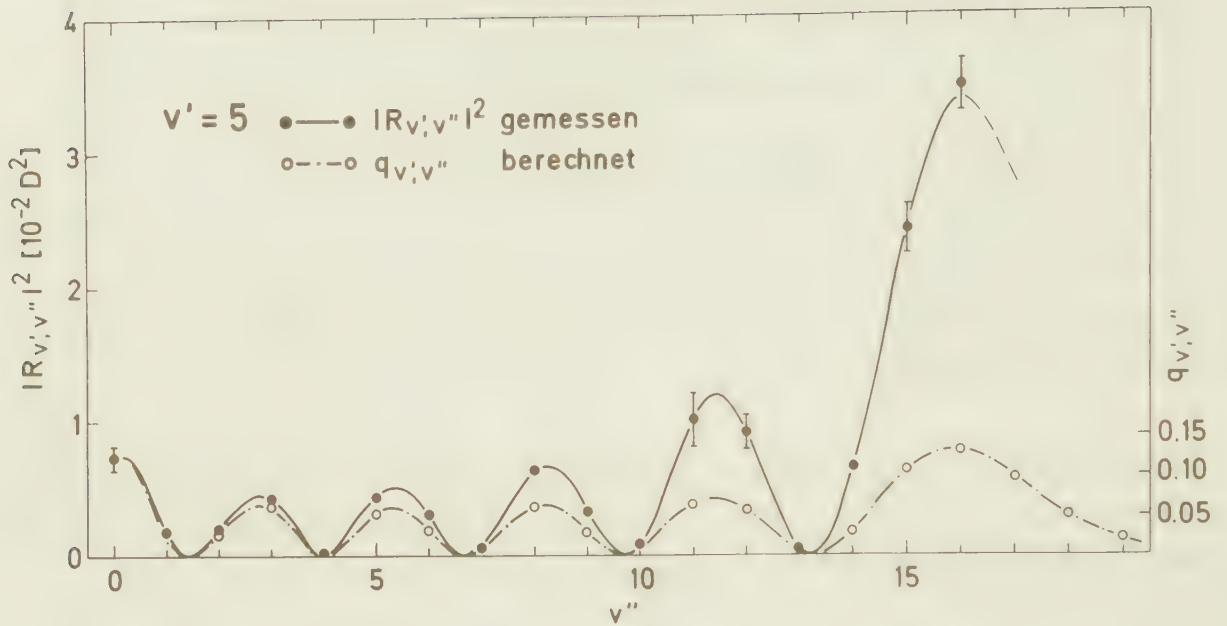


Abb. 14: Vergleich der experimentellen Übergangswahrscheinlichkeiten der $(5, v'')$ -Progression mit den Franck-Condon-Faktoren. Beide Kurven besitzen dieselbe Phase, unterscheiden sich jedoch deutlich in ihrer Intensität. Die mit v'' zunehmende Abweichung zeigt die starke Abhängigkeit des elektronischen Dipolmoments vom Kernabstand und somit die Ungültigkeit der Condon-Näherung für das $B \rightarrow X$ -System von IF.

Befund verlangt die Berücksichtigung der Variation des elektronischen Dipolmoments bei der theoretischen Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeiten. Im folgenden Kapitel wird aus den experimentellen Ergebnissen die Abhängigkeit des elektronischen Übergangs-Dipolmoments vom Kernabstand für das $B \rightarrow X$ -Bandensystem von IF berechnet.

II.5 Das elektronische Übergangs-Dipolmoment

II.5.1 Theoretische Grundlagen

Die bei einem elektronischen Übergang eines zweiatomigen Moleküls mit Änderung der Quantenzahlen $v', J' \rightarrow v'', J''$ spontan emittierte Intensität $I_{v'J', v''J''}$ ist gegeben durch (vgl. Kap. II.4.1, Gl. 5):

$$I_{v'J', v''J''} = \frac{64\pi^4}{3} c N_{v'J'} \frac{S_{J', J''}}{2J'+1} \nu^4 |R_{v', v''}|^2 \quad (14)$$

Dieser Gleichung liegt die Born-Oppenheimer-Näherung zugrunde, speziell die Faktorisierung der gesamten Wellenfunktion ψ in die elektronische, die Vibrations- und die Rotationsfunktion:

$$\psi = \psi_e \cdot \psi_v \cdot \psi_J. \quad (15)$$

Der Molekülrotation wird in Gleichung 14 durch die Rotationslinienstärke $S_{J', J''}$ Rechnung getragen. Die Vibrations-Übergangswahrscheinlichkeiten $|R_{v', v''}|^2$ sind allerdings, wie im vorangehenden Kapitel ausgeführt wurde, implizit noch geringfügig von der Molekülrotation abhängig. Für die folgende Diskussion kann diese Abhängigkeit jedoch vorerst vernachlässigt werden.

Das Übergangsmoment $R_{v', v''}$ ist gegeben durch:

$$R_{v', v''} = \int \psi_{v'}^*(r) \cdot \psi_e^*(q_e, r) \cdot M(q_e, r) \cdot \psi_e(q_e, r) \cdot \psi_{v''}(r) \cdot dq_e dr. \quad (16)$$

Dabei setzt sich das elektrische Dipolmoment M aus dem Elektronenanteil M_e und dem Kernanteil M_n zusammen:
 $M = M_e + M_n$. Die Integration wird über die Koordinaten der Elektronen q_e und über den Kernabstand r ausgeführt. Infolge der Orthogonalität der Wellenfunktionen ψ_e und $\psi_{e''}$ zweier verschiedener elektronischer Zustände trägt das Dipolmoment der Kerne M_n nicht zum Übergangsmoment bei.

Da aufgrund der Born-Oppenheimer-Näherung der Kernabstand r für die elektronischen Wellenfunktionen keine Variable, sondern nur einen Parameter darstellt, läßt sich die Integration über die Koordinaten der Elektronen ausführen /26/:

$$R_e(r) = \int \psi_e^*(q_e, r) M_e(q_e, r) \psi_e(q_e, r) dq_e. \quad (17)$$

Als Ergebnis der Integration erhält man eine Funktion $R_e(r)$ die nur vom Kernabstand r abhängt und für den speziellen elektronischen Übergang charakteristisch ist /1/. Sie wird als elektronisches Übergangs-Dipolmoment bezeichnet. Mit Gleichung 17 läßt sich Gleichung 16 schreiben als:

$$\begin{aligned} R_{v', v''} &= \int \psi_{v'}^*(r) R_e(r) \psi_{v''}(r) dr = \\ &= \langle v' | R_e(r) | v'' \rangle. \end{aligned} \quad (18)$$

Mit dieser Beziehung ist im Prinzip die numerische Berechnung der Übergangsmomente $R_{v', v''}$ von zweiatomigen Molekülen möglich. Sie scheitert im allgemeinen jedoch daran, daß mit Ausnahme einiger Moleküle mit relativ wenigen Elektronen - wie z.B. LiH oder Na_2 /27, 28/ - keine ab initio Rechnungen für das elektronische Dipolmoment $R_e(r)$ vorliegen. Diese Größe muß daher aus Experimenten bestimmt werden. Hierfür werden im folgenden zwei Verfahren hergeleitet.

Für die Übergangsmomente $R_{v', v''}$ ist gemäß Gleichung 18 die Variation des elektronischen Dipolmoments $R_e(r)$ nur in demjenigen Bereich des Kernabstands r relevant, in welchem beide Vibrations-Wellenfunktionen ψ_v signifikant sind. Dieser Bereich ist relativ klein, weshalb man allgemein annehmen kann, daß das elektronische Dipolmoment hier eine nur langsam variierende Funktion darstellt /1, 20/. Das Dipolmoment $R_e(r)$ läßt sich dann in dem betrachteten Bereich des Kernabstands durch eine limitierte Potenzreihenentwicklung in r darstellen /2, 22, 29/:

$$R_e(r) = R_e (1 + \alpha r + \beta r^2 + \dots) \quad (19)$$

Mit Gleichung 19 erhält die Übergangswahrscheinlichkeit (vgl. Gl. 18) durch elementare Umformungen folgende Form:

$$\begin{aligned}
 |R_{v',v''}|^2 &= |\langle v' | R_e(r) | v'' \rangle|^2 \\
 &= |\langle v' | R_e(1 + \alpha r + \beta r^2 + \dots) | v'' \rangle|^2 = \\
 &= |R_e(\langle v' | v'' \rangle + \alpha \langle v' | r | v'' \rangle + \beta \langle v' | r^2 | v'' \rangle + \dots)|^2 = \\
 &= |R_e(1 + \alpha \frac{\langle v' | r | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle} + \beta \frac{\langle v' | r^2 | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle} + \dots) \langle v' | v'' \rangle|^2.
 \end{aligned}
 \tag{20}$$

Die gewichteten, quantenmechanischen Mittelwerte des Kernabstands im Molekül für einen speziellen Vibrationsübergang $v' \rightarrow v''$ werden als r-Zentroide (n-ten Grades) bezeichnet /4/:

$$\overline{r_{v',v''}^n} = \frac{\langle v' | r^n | v'' \rangle}{\langle v' | v'' \rangle}, \quad n \geq 1.
 \tag{21}$$

Mit der Definition des Franck-Condon-Faktors $q_{v',v''}$ als Betragsquadrat des Überlappungsintegrals der Wellenfunktionen

$$q_{v',v''} = |\langle v' | v'' \rangle|^2
 \tag{22}$$

läßt sich die Übergangswahrscheinlichkeit wie folgt angeben:

$$\begin{aligned}
 |R_{v',v''}|^2 &= |R_e(1 + \alpha \bar{r} + \beta \bar{r}^2 + \dots) \langle v' | v'' \rangle|^2 = \\
 &= |R_e(1 + \alpha \bar{r} + \beta \bar{r}^2 + \dots)|^2 \cdot q_{v',v''}.
 \end{aligned}
 \tag{23}$$

Vorstehende Gleichung für die Übergangswahrscheinlichkeiten $|R_{v',v''}|^2$ ist exakt, sofern der Grad des gewählten Polynoms (Gl. 19) ausreicht, um die Variation des elektronischen Dipolmoments in dem relevanten Bereich des Kernabstands richtig zu beschreiben.

Die Auswertung von experimentell bestimmten Übergangswahrscheinlichkeiten auf der Grundlage von Gleichung 23 wird als Potenzreihen-Methode bezeichnet /6, 21/. Hierbei werden die Entwicklungskoeffizienten $R_e, \alpha, \beta, \dots$ ermittelt. Sie geben entsprechend Gleichung 19 die Abhängigkeit des elektronischen Dipolmoments vom realen Kernabstand r im Molekül wieder. Die gemittelten Kernabstände für die jeweiligen Übergänge $v' \rightarrow v''$, die r -Zentroide $\bar{r}, \bar{r}^2$ usw. sind in diesem Verfahren nur Hilfsgrößen, die für die Anpassung der experimentellen Daten benötigt werden.

Bei der Berechnung der Integrale $\langle v' | r | v'' \rangle$ und $\langle v' | r^2 | v'' \rangle$ für zwei Bandensysteme des Stickstoffmoleküls stellte sich heraus, daß das r -Zentroid zweiten Grades ungefähr gleich dem Quadrat des r -Zentroids ersten Grades ist. Dies veranlaßte Fraser 1954 zur Entwicklung der r -Zentroid-Methode, die auf der Annahme basiert, daß auch für höhere Potenzen n die Gleichung

$$\overline{r_{v',v''}^n} = \overline{r_{v',v''}}^n \quad (24)$$

gilt /4/. Mit Hilfe dieser Näherung läßt sich Gleichung 23 weiter vereinfachen:

$$\begin{aligned} |R_{v',v''}|^2 &= |R_e (1 + \alpha \bar{r} + \beta \bar{r}^2 + \dots)|^2 q_{v',v''} = \\ &= |R_e(\bar{r})|^2 \cdot q_{v',v''} \end{aligned} \quad (25)$$

Im Unterschied zu Gleichung 23 wird hier für die Beschreibung der Übergangswahrscheinlichkeiten nicht mehr eine Funktion von zwei (und mehr) Variablen, sondern nur von einer Variablen benötigt. Genauso wie im Fall der Potenzreihen-Methode wird auch hier durch die Entwicklungskoeffizienten R_e, α, β usw. das elektronische Dipolmoment $R_e(r)$ in Abhängigkeit vom realen Kernabstand r beschrieben (vgl. Gl. 19). Die Funktion $R_e(\bar{r})$ ist zwar formal identisch und zeigt deshalb dieselbe Variation, sie wird aber wieder nur für die Auswertung benötigt.

Zusätzlich zu der vereinfachten Auswertung experimenteller Daten bietet die r-Zentroid-Näherung noch die Möglichkeit einer graphischen Darstellung, um neben der ermittelten Funktion $R_e(r)$ auch die Streuung der experimentellen Werte zu zeigen (siehe Kap. II.5.2). Im folgenden wird anhand von drei Kriterien geprüft, ob die r-Zentroid-Methode im Fall des B→X-Bandensystems von IF angewendet werden kann, und mit welchem Fehler dabei zu rechnen ist.

Aufgrund von Modellrechnungen gibt Nicholls als Kriterium für die Anwendbarkeit der r-Zentroid-Methode an, daß das Produkt $\psi_{v'} \psi_{v''}$ der Wellenfunktionen für alle v' und v'' genau ein signifikantes lokales Maximum besitzen muß /29/. Dieser Forderung entspricht die von Noda und Zare formulierte Bedingung, daß jeder Übergang $v' \rightarrow v''$ klassisch nur bei einem einzigen Kernabstand stattfindet /6/. Der Verlauf der Mulliken-Potentiale in Abb. 12 zeigt, daß diese Bedingung im vorliegenden Fall erfüllt ist. Ein weiteres Kriterium, daß der Kernabstand des klassischen Übergangs $r_0(v', v'')$ möglichst gut dem quantenmechanischen Mittelwert $\bar{r}_{v', v''}$ entsprechen soll /6/, ist im Fall des B→X-Systems von IF mit Ausnahme einiger sehr schwacher Übergänge ebenfalls erfüllt. Das dritte, ein numerisches Kriterium, basiert auf Gleichung 24. Dabei werden für jeden Übergang $v' \rightarrow v''$ Abweichungen von dieser Gleichung in Form von Gütefaktoren:

$$y^{(n)} = \bar{r}^n / \bar{r}^n \approx 1 \quad (26)$$

oder von Varianzen:

$$(\Delta \bar{r})^{(n)} = \bar{r}^n - \bar{r}^n \quad (27)$$

bzw. von relativen Varianzen:

$$(\Delta \bar{r})^{(n)} / \bar{r}^n = y^{(n)} - 1 \quad (28)$$

betrachtet /6, 30/. Je kleiner die Abweichungen sind, desto genauer ist das Ergebnis der r-Zentroid-Methode. Um dieses Kriterium anwenden zu können, müssen jedoch für jeden Übergang $v' \rightarrow v''$ die r-Zentroide bis zum Grad des Potenzreihenansatzes für $R_e(r)$ (Gl. 19) numerisch berechnet werden.

Im vorliegenden Fall des B $\rightarrow$ X-Bandensystems von IF wurden gleichzeitig mit der neuen Berechnung der Franck-Condon-Faktoren auf der Grundlage der verbesserten Molekülkonstanten /12/ auch die r-Zentroide ersten und zweiten Grades berechnet /14/. Dies genügt, da sich eine Entwicklung von $R_e(r)$ bis zum quadratischen Term in r als ausreichend für die Interpretation der experimentellen Daten herausstellte. Die relativen Varianzen $y^{(2)}-1$ der r-Zentroide für die in der Arbeit untersuchten Übergänge liegen im Mittel bei $1 \cdot 10^{-3}$, während sie für die intensiven Übergänge ca. $2 \cdot 10^{-4}$ betragen. Bei Übergängen mit besonders kleinen Franck-Condon-Faktoren, die bereits das zweite Kriterium nicht exakt erfüllen, treten Abweichungen bis ca. 0.01 auf. Die meisten dieser Übergänge wurden bei der Bestimmung des elektronischen Dipolmoments jedoch nicht berücksichtigt, da auch ihre experimentellen Ergebnisse hohe Fehler aufweisen.

Wie die vorliegende Untersuchung zeigt, wird insgesamt die von Noda und Zare formulierte Grundregel, daß die r-Zentroid-Methode zu einem um so genaueren Ergebnis führt, je "klassischer" der Übergang $v' \rightarrow v''$ eines Moleküls betrachtet werden kann /6/, vom B $\rightarrow$ X-Bandensystem von IF in vollem Umfang bestätigt.

Nachdem im Falle des B $\rightarrow$ X-Systems alle drei Kriterien gleichermaßen gut erfüllt sind, wurde für die weitere Auswertung der experimentellen Übergangswahrscheinlichkeiten die r-Zentroid-Methode herangezogen. Da jedoch die Unterschiede zwischen den Werten für $\overline{r^2}$ und $\bar{r}^2$ nur von einer Größen-

ordnung sind, in der auch die Fehler der numerischen Berechnung der einzelnen Größen liegen dürften, lassen beide Auswerteverfahren, die Potenzreihen-Methode und die r-Zentroid-Methode, exakt dasselbe Ergebnis für die Variation des elektronischen Dipolmoments erwarten.

II.5.2 Berechnung von $R_e(r)$

Im vorangehenden Kapitel wurde ausgeführt, daß die Funktion $R_e(r)$ des elektronischen Dipolmoments für den gesamten elektronischen B $\rightarrow$ X-Übergang charakteristisch und damit für alle Vibrationsübergänge des Bandensystems gleichermaßen gültig sein sollte. Der experimentelle Befund einer starken Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeiten mit wachsendem v'' für alle untersuchten Progressionen (vgl. Abb. 10) entspricht dieser Aussage. Somit konnten alle experimentellen Daten einer simultanen Auswertung unterzogen werden.

Aus den gemessenen Übergangswahrscheinlichkeiten $|R|_{\text{expt}}^2$ wurden entsprechend Gleichung 25 die experimentellen Werte für das elektronische Dipolmoment berechnet:

$$R_e(\bar{r}) = (|R|_{\text{expt}}^2 / q)^{1/2} . \quad (29)$$

Wie bereits angedeutet, wurden acht der insgesamt 86 experimentellen Daten - durchwegs von sehr schwachen Übergängen, deren Franck-Condon-Faktoren im Mittel nur $1.85 \cdot 10^{-3}$ betragen - wegen zu großer Unsicherheit der Messung nicht weiter berücksichtigt. An die verbleibenden 78 experimentellen Werte $R_e(\bar{r})$ wurde durch eine Computer-Ausgleichsrechnung eine Funktion der Form:

$$R_e(\bar{r}) = f_{v'} \cdot R_e (1 + \alpha \bar{r} + \beta \bar{r}^2) \quad (30)$$

angepaßt (vgl. Gl. 25). Diese Funktion enthält zusätzlich vier Parameter $f_{v'}$, ($v' = 4-7$), die der relativen Normierung

der entsprechenden v'' -Progressionen bezüglich der $(2, v'')$ -Progression Rechnung tragen. Bei der Anpassung nach der "Methode der kleinsten Quadrate" wurden die experimentellen Daten gemäß ihrem Fehler ΔR_e gewichtet:

$$\Delta R_e = \frac{1}{2q} (|R|_{\text{expt}}^2 / q)^{-1/2} \cdot \Delta (|R|_{\text{expt}}^2). \quad (31)$$

In den Gleichungen 29 bis 31 wurden zur größeren Übersichtlichkeit die Indizes v', v'' weggelassen. Ebenso ist bei den Franck-Condon-Faktoren wie den r -Zentroiden die implizite Rotationsabhängigkeit nicht angeschrieben.

Das Ergebnis der Computer-Anpassung zeigt Abbildung 15. Hierbei wird der bereits erwähnte Vorteil der r -Zentroid-Methode deutlich, da sich neben der ermittelten Ausgleichskurve auch die Streuung der experimentellen Daten darstellen läßt. Die Meßwerte überdecken einen Bereich des Kernabstands von $1.916 \text{ \AA}$ bis $2.392 \text{ \AA}$. Dieser Bereich läßt sich auch in den Mulliken-Potentialen in Abb. 12 ablesen, wobei eine geringfügige, systematische Abweichung daher rührt, daß dort die Potentialkurven des nicht-rotierenden Moleküls ($J = 0$) gezeigt sind. In der Darstellung von Abbildung 15 sind die experimentellen Werte $R_e(\bar{r})$ (vgl. Gl.29) bereits relativ zueinander normiert. Aufgrund der in Kapitel II.4.1 durchgeführten absoluten Normierung der Übergangswahrscheinlichkeiten der $(2, v'')$ -Progression sind alle Werte in der absoluten Einheit Debye des elektronischen Dipolmoments angegeben. Anhand der verwendeten Symbole sind die Datenpunkte den verschiedenen v'' -Progressionen zugeordnet.

Wie in Abbildung 15 zu erkennen ist, weichen die meisten experimentellen Daten nur minimal von der Ausgleichskurve ab. Einige schwache Übergänge bzw. Übergänge zu hohen Quantenzahlen v'' , deren Nachweiswahrscheinlichkeit aufgrund der langen Emissionswellenlängen stark reduziert ist (vgl. Abbildung 4), liegen etwas weiter entfernt. Ihre Abweichungen bleiben je-

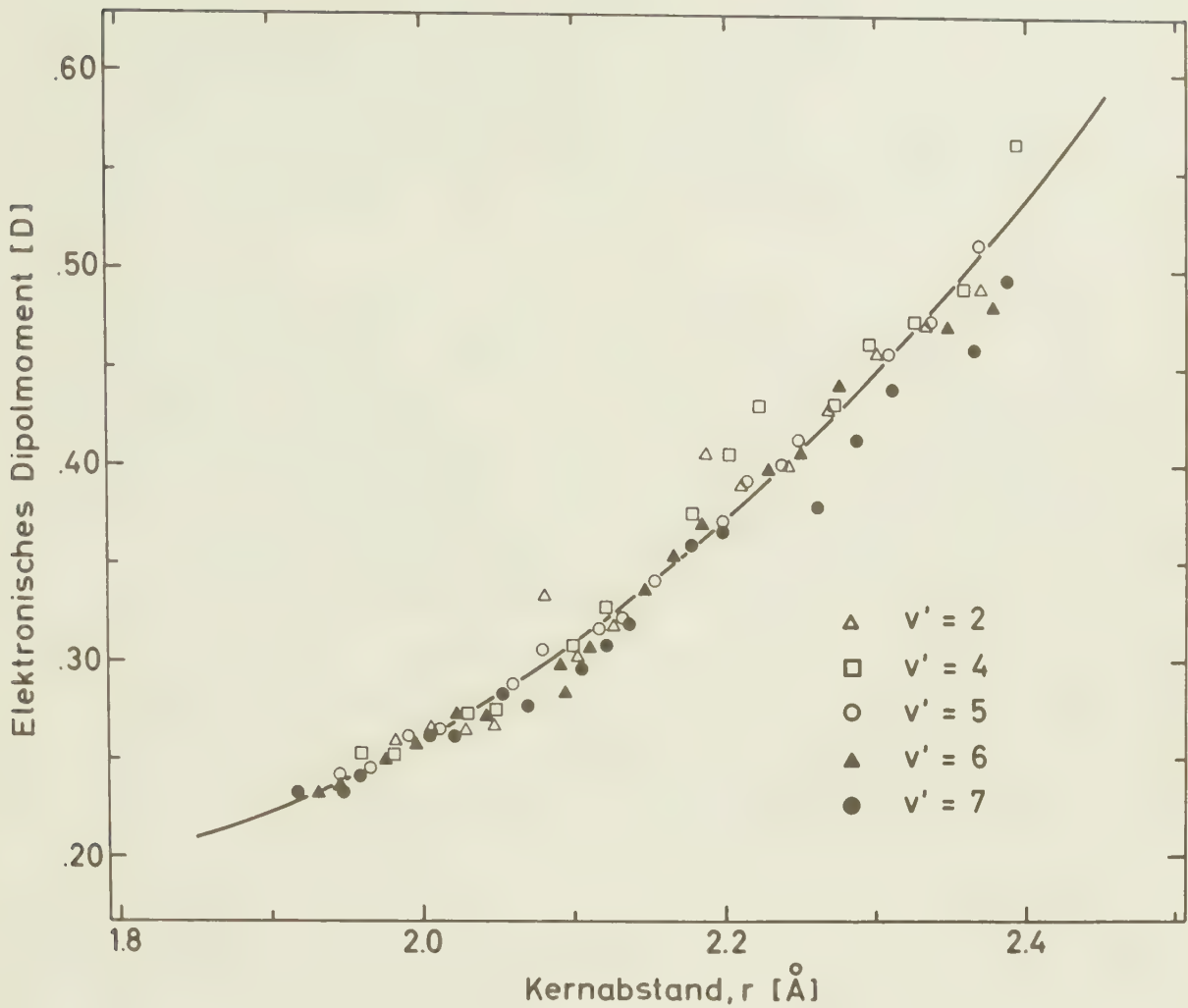


Abb. 15: Abhängigkeit des elektronischen Übergangs-Dipolmoments $R_e(r)$ vom Kernabstand r . Auffallend ist die starke Zunahme um mehr als 130 % in dem relevanten Bereich des Kernabstands. In Übereinstimmung mit der Theorie zeigen alle fünf untersuchten Progressionen dieselbe Variation.

doch im Rahmen der experimentellen Fehler ΔR_e . An den insgesamt nur kleinen Abweichungen zeigt sich einerseits die hohe Genauigkeit der durchgeführten Messung. Andererseits ist die geringe Streuung der Datenpunkte ein Beweis für die gute Übereinstimmung des experimentellen und theoretischen Datensatzes, was in Abbildung 14 durch die Phasengleichheit der beiden Intensitätskurven bereits an einem

Beispiel gezeigt wurde. Dies gilt umso mehr, als nach Gleichung 29 die experimentellen Werte des Dipolmoments durch Division der gemessenen Übergangswahrscheinlichkeiten durch die entsprechenden Franck-Condon-Faktoren berechnet werden, wobei häufig kleine Zahlen durch einander zu dividieren sind.

Darüber hinaus ist zu beachten, daß die experimentellen Werte für jede v'' -Progression im wesentlichen statistisch um die Ausgleichskurve verteilt liegen. Dies bedeutet, daß die qualitativ beobachtete Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeiten aller fünf v'' -Progressionen mit wachsender Quantenzahl v'' auch quantitativ durch eine einzige Formel exakt beschrieben werden kann, in Übereinstimmung mit der theoretischen Behandlung im vorangehenden Kapitel.

Offensichtlich ist auch das der Anpassung zugrundegelegte Polynom zweiten Grades ausreichend, um die Änderung des elektronischen Übergangs-Dipolmoments in dem untersuchten Bereich des Kernabstands richtig zu beschreiben.

Entsprechend der in Kapitel II.5.1 angestellten Überlegungen zeigt die Ausgleichskurve in Abbildung 15 die Variation des elektronischen Dipolmoments $R_e(r)$ in Abhängigkeit des Kernabstands r . Die Variation ist gegeben durch die Formel ($r[\text{\AA}]$):

$$R_e(r) = 1.974 \cdot (1 - 1.088 r + 0.3272 r^2) \text{ [D]}. \quad (32)$$

II.5.3 Fehlerbetrachtung

Für den linearen und den quadratischen Koeffizienten wies die Computer-Anpassung Fehler von 2.1 % bzw. 4.9 % aus. Die relative Variation des elektronischen Dipolmoments, in Gleichung 32 durch den Ausdruck in runden Klammern angegeben, ist somit sehr genau festgelegt. Für den Entwicklungs-

parameter $R_e = 1.974$, der die absolute Größe des Dipolmoments bestimmt, wurde bei der Anpassung eine Standardabweichung von 14.8 % berechnet. Diese hohe Unsicherheit ist darauf zurückzuführen, daß R_e formell den Wert des Übergangs-Dipolmoments für $r = 0$ angibt, was weit außerhalb des Bereichs der experimentellen Daten liegt und keine physikalische Bedeutung besitzt. Innerhalb des Gültigkeitsbereichs dagegen ist die Genauigkeit des Absolutwertes sehr hoch. Beispielsweise erhält man für den mittleren Gleichgewichtsabstand des Moleküls $(r_e' + r_e'')/2$ einen Wert des elektronischen Dipolmoments von $R_e(2.01 \text{ \AA}) = 0.2648 \text{ D}$, der infolge der Korrelation der Entwicklungskoeffizienten nur eine relative Unsicherheit von etwa $4 \cdot 10^{-4}$ aufweist.

Unabhängig von der Computer-Anpassung kann der Koeffizient R_e aufgrund der Fehlerangaben der zur absoluten Normierung der experimentellen Übergangsintensitäten verwendeten Lebensdauer $\tau_{v',=2}$ zudem um etwa 5 % schwanken (vgl. Kap. II.4.2). Dies wirkt sich jedoch auf alle Absolutwerte gleichermaßen aus und beeinflusst somit weder die relative Variation des elektronischen Dipolmoments, noch die Genauigkeit der Normierung der fünf v'' -Progressionen relativ zueinander.

Bei dem in Kapitel II.4.1 beschriebenen Verfahren zur relativen Normierung der v'' -Progressionen wurden die Faktoren $F_{v'} = |R|_{v'}^2 / |R|_{v',=2}^2$ eingeführt, wobei die Intensitäten der Referenzübergänge $|R|_{v'}^2$ nach Gleichung 25 zu berechnen sind. Aus der der Anpassung zugrundeliegenden Formel (Gl. 30) ergibt sich, daß die darin enthaltenen Parameter $f_{v'}$ im Prinzip durch die Beziehung $f_{v'} = (F_{v'})^{-1/2}$ gegeben sind. Diese Beziehung wird bei der Anpassung mit einer relativen Genauigkeit von etwa 10^{-5} erfüllt. Die berechneten Standardabweichungen der $f_{v'}$ sind dagegen etwas größer, was dadurch zu erklären ist, daß sich geringe Schwankungen (innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenzen) des elektronischen

Dipolmoments $R_e(r)$ über die $|R|_v^2$, auch auf die Normierung auswirken. Diese Unsicherheiten sind abhängig von der Differenz der beteiligten r-Zentroide; im vorliegenden Fall liegen sie zwischen relativ $6 \cdot 10^{-5}$ und $2.5 \cdot 10^{-3}$. Damit sind die Fehlergrenzen der relativen Normierung vernachlässigbar klein.

II.5.4 Diskussion

In Abschnitt II.4.2 wurden bereits die Oszillationen der experimentell bestimmten Übergangsintensitäten des elektronischen B→X-Bandensystems von Jodmonofluorid auf der Grundlage des Franck-Condon-Prinzips diskutiert. Im Vergleich mit den entsprechenden Franck-Condon-Faktoren hatte sich ein von der Condon-Näherung deutlich abweichendes Verhalten des elektronischen B→X-Übergangs von IF gezeigt.

Diese Abweichung wurde nunmehr in Form der r-Abhängigkeit des elektronischen Übergangs-Dipolmoments quantitativ dargestellt. Beobachtet wird ein starkes, monotones Anwachsen des elektronischen Dipolmoments mit dem Kernabstand r. Innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Messung von $r = 1.916 \text{ \AA}$ bis $2.392 \text{ \AA}$ nimmt das Übergangsmoment etwa um den Faktor 2.3 zu. Infolge der nur geringen Streuung der Datenpunkte um die berechnete Ausgleichskurve (siehe Abbildung 15) weist dieses Ergebnis eine hohe Verlässlichkeit auf.

Wie in der Einführung (Kap. II.1) erwähnt wurde, lag bisher nur eine Arbeit vor, in welcher die Variation des elektronischen Dipolmoments für das B→X-System von IF untersucht wurde. Birks et al. ermittelten aus der Jod-Fluor-Chemolumineszenz eine lineare Abhängigkeit des Quadrats des elektronischen Dipolmoments von den r-Zentroiden, $R_e^2(\bar{r})$ /13/. Die Angabe der Variation des Dipolmoments in der quadrierten Form, $|R_e(\bar{r})|^2$ bzw. $R_e^2(\bar{r})$, wird gelegent-

lich deshalb gewählt, weil zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten die Franck-Condon-Faktoren mit dieser Größe zu multiplizieren sind (vgl. Gl. 25). Für den Vergleich mit dem Ergebnis der vorliegenden Arbeit wurde die von Birks et al. in einer relativen Einheit angegebene Variation mit derselben Lebensdauer $\tau_{v'=2} = 7.1 \mu\text{s}$ absolut normiert (vgl. Kap. II.4.1). In Abbildung 16 ist die von diesen Autoren bestimmte Abhängigkeit durch eine strichpunktierte Linie angegeben. Die durchgezogene Linie stellt das Quadrat der in der vorliegenden Arbeit ermittelten Variation des elektronischen Dipolmoments dar. In beiden Fällen kennzeichnen die Endpunkte der kräftig gezeichneten Linien den untersuchten Bereich des Kernabstands.

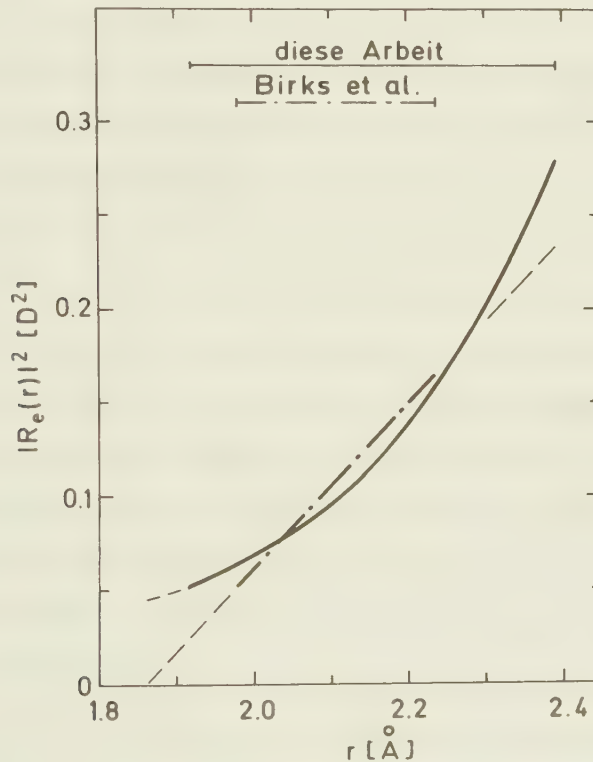


Abb. 16: Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Variation des elektronischen Dipolmoments mit den Daten von Birks et al. /13/. Beide Ergebnisse sind in der quadrierten Form dargestellt und über Lebensdauern absolut normiert.

Wie am oberen Rand von Abbildung 16 veranschaulicht wird, besitzt das Ergebnis der vorliegenden Studie einen im Vergleich zu den Daten von Birks et al. nahezu verdoppelten Gültigkeitsbereich. Im gemeinsamen Bereich beider Messungen weicht das Ergebnis von Birks et al. für kleine Kernabstände zu niedrigeren Werten des Dipolmoments ab, so daß sich an dieser Stelle eine stärkere Variation ergibt. Da - wie aus Abbildung 12 zu erkennen ist - die kleinen Kernabstände eines Meßbereichs jeweils Übergängen zu den untersten Vibrationsniveaus $v'' = 0, 1, \dots$ im $X^1\Sigma^+$ -Zustand entsprechen, ist dieses Abweichen des Ergebnisses von Birks et al. wegen des höheren Drucks und der langen optischen Wegstrecke in deren Experiment mit hoher Wahrscheinlichkeit auf Selbstabsorption der Fluoreszenzstrahlung zurückzuführen.

Der praktische Wert einer Untersuchung des elektronischen Übergangs-Dipolmoments hängt davon ab, inwieweit die ermittelte Variation für das ganze Bandensystem, zumindest aber für den signifikanten Teil gültig ist. Das $B \rightarrow X$ -System von IF erstreckt sich von 436 nm über den gesamten sichtbaren bis in den nahen infraroten Spektralbereich. Für den wesentlichen, im Sichtbaren liegenden Teil dieses Bandensystems reicht das Ergebnis von Birks et al. nicht aus, es muß sowohl zu kürzeren als auch zu längeren Kernabständen weit über den Meßbereich hinaus extrapoliert werden. Die hierbei auftretenden Probleme werden in Abbildung 16 offensichtlich. In der Extrapolation zu kleineren Kernabständen verstärkt sich die oben diskutierte Abweichung des Ergebnisses von Birks et al. gravierend. Auch für größere Kernabstände liegt die Extrapolation deutlich unter den in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werten des elektronischen Dipolmoments.

Der stark vergrößerte Gültigkeitsbereich der vorliegenden Studie erlaubt die Berechnung aller wesentlichen Bandenintensitäten des $B \rightarrow X$ -Systems von IF, deren Emissionswellenlängen im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich bis 870 nm liegen. Eine Tabelle der anhand Gleichung 25 errechneten Werte findet sich im Anhang. Nur für höhere Quantenzahlen $v' \geq 7$ muß zur Berechnung einiger Übergangswahrscheinlichkeiten $|R_{v',v''}|^2$ mit $v'' \leq 3$ die ermittelte Funktion $R_e(r)$ geringfügig zu kleineren Kernabständen extrapoliert werden, maximal bis $1.863 \text{ \AA}$. Die Extrapolation bis zu diesem Wert - in Abbildung 16 gestrichelt eingezeichnet - ist jedoch gerechtfertigt, da bei der vorliegenden Untersuchung aufgrund der im Molekularstrahlexperiment herrschenden geringen Dichten Selbstabsorptionseffekte ausgeschlossen werden können. Dagegen ist eine Extrapolation der ermittelten r -Abhängigkeit zu wesentlich größeren Kernabständen nur mit Vorbehalt möglich, da ab einem bestimmten Kernabstand eine Verringerung des Anstiegs und schließlich eine Abnahme des Dipolmoments zu erwarten ist, bevor das Molekül in die separierten Atome übergeht (vgl. etwa /22/).

Abschließend stellt sich die Frage, wie die in der vorliegenden Arbeit ermittelte Variation des elektronischen Übergangs-Dipolmoments als Funktion des Kernabstands zu bewerten ist. Der Vergleich mit Resultaten für andere zweiatomige Moleküle muß hier allerdings auf diejenigen Untersuchungen beschränkt werden, die ebenfalls mit zustandspezifischer Anregung durchgeführt wurden und somit eine ähnlich hohe Verlässlichkeit besitzen. In diesem Zusammenhang repräsentiert das $B \rightarrow X$ -System von S_2 den Fall, daß das elektronische Dipolmoment sich innerhalb der Meßgenauigkeit als konstant erweist, die Condon-Näherung somit gültig ist /3/. Eine moderate r -Abhängigkeit mit einer Zunahme von etwa 30 % wurde von Hessel et al. für den $B \rightarrow X$ -Übergang von Na_2 ermittelt /2/. Eine ähnlich starke Variation wie

für den B→X-Übergang von IF wurde bisher lediglich für das D→X-System von NaK beobachtet /31/. Bei dieser Untersuchung von Pfaff et al. streuen allerdings die experimentellen Daten wesentlich stärker um die das elektronische Dipolmoment darstellende Ausgleichskurve. Von den Autoren wurde dies - abgesehen von einer gewissen Ungenauigkeit der Intensitätsmessung - hauptsächlich darauf zurückgeführt, daß die bei der Auswertung benutzten theoretischen Parameter auf der Basis vorläufiger Molekülkonstanten berechnet worden waren. Ungeachtet der quantitativen Unsicherheit läßt die Untersuchung jedoch eine sehr starke r-Abhängigkeit erkennen, die mit der hohen Polarität des NaK-Moleküls erklärt wird.

In Analogie bietet sich diese Interpretation auch für das B→X-Bandensystem von IF an. Jodmonofluorid ist ebenfalls ein sehr polares Molekül, es besitzt im Grund-Schwingungszustand $v'' = 0$ des elektronischen $X^1\Sigma^+$ -Zustands ein elektrisches Dipolmoment von 1.95 D /32/.

Andererseits kann eine starke Variation des elektronischen Übergangsmoments auch dadurch hervorgerufen werden, daß infolge einer vermiedenen Kreuzung eine elektronische Wellenfunktion ihren Charakter in Abhängigkeit des Kernabstands entscheidend ändert. Dies ist im $B^3\Pi(O^+)$ -Zustand von IF infolge der Wechselwirkung mit dem repulsiven O^+ -Zustand, der auch für die Prädissoziation des B-Zustands verantwortlich ist, zu erwarten.

Es ist anzunehmen, daß im vorliegenden Fall beide Ursachen zusammenwirken.

Anhang

Berechnete Bandenintensitäten des B→X-Systems von IF

Mit der in Kap. II.5.2 ermittelten Abhängigkeit des elektronischen Dipolmoments vom Kernabstand des Moleküls, $R_e(r)$, lassen sich die Wahrscheinlichkeiten der im sichtbaren Spektralbereich liegenden Übergänge des B→X-Bandensystems von IF berechnen. Für praktische Anwendungen sind die Übergangsintensitäten des nicht-rotierenden Moleküls ($J = 0$) von besonderer Bedeutung. Die Berechnung erfolgt anhand Gleichung 25 (Kap. II.5.1):

$$|R_{v',v''}|^2 = |R_e(\bar{r})|^2 \cdot q_{v',v''} \cdot$$

Für die Franck-Condon-Faktoren $q_{v',v''}$ und die r-Zentroide $\bar{r}_{v',v''}$ wurden die neu berechneten Werte /14/ benutzt. Die Variation des elektronischen Dipolmoments ist gegeben durch (Gl. 32, Kap. II.5.2):

$$R_e(\bar{r}) = 1.974 \cdot (1 - 1.088 \bar{r} + 0.3272 \bar{r}^2) [D].$$

In Tabelle I sind die Übergangswahrscheinlichkeiten $|R_{v',v''}|^2$ mit $0 \leq v' \leq 10$, $0 \leq v'' \leq 19$ für das nicht-rotierende Molekül ($J = 0$) zusammengestellt. Diejenigen Werte, zu deren Berechnung die Funktion $R_e(\bar{r})$ über ihren Gültigkeitsbereich $1.916 \text{ \AA} \leq \bar{r} \leq 2.392 \text{ \AA}$ hinaus extrapoliert werden mußte, sind in Klammern gesetzt. Während die relativen Intensitäten mit hoher Genauigkeit wiedergegeben sind, unterliegen die Absolutwerte dem Fehler der für die Normierung benutzten Lebensdauer von $\tau_{v'=2} = 7.1 \text{ \mu s}$ (vgl. Kap. II.4.1).

Die angegebenen Werte stellen auch für Rotationszustände bis ungefähr $J = 40$ eine sehr gute Näherung dar (vgl. Kap. II.4.2.2). Für höhere Rotationszustände ist die Berücksichtigung der impliziten Rotationsabhängigkeit der Franck-Condon-Faktoren und der r-Zentroide bei der Berechnung der Bandenintensitäten zu empfehlen.

$$|R_{v',v''}|^2 [10^{-3} D^2]$$

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	0.36	1.52	3.41	5.40	6.79	7.21	6.73	(5.67)	(4.40)	(3.20)	(2.20)
1	2.37	6.54	8.92	7.67	4.27	1.27	0.03	0.36	1.35	(2.20)	(2.54)
2	7.37	11.54	6.96	1.18	0.24	2.51	4.09	3.60	2.00	(0.64)	(0.05)
3	14.53	9.73	0.52	2.01	5.27	3.67	0.70	0.11	1.43	2.59	2.64
4	20.34	2.60	2.76	6.89	2.20	0.10	2.55	3.62	2.01	0.33	0.06
5	21.49	0.38	9.26	2.34	0.98	4.77	2.82	0.10	0.90	2.52	2.50
6	17.75	7.73	6.72	0.90	6.47	1.91	0.42	3.33	2.90	0.58	0.09
7	11.76	17.65	0.33	8.20	2.64	1.32	4.99	1.64	0.14	2.17	2.67
8	6.34	21.41	3.86	7.99	0.88	6.68	0.99	1.47	3.97	1.60	(0)
9	2.82	17.62	15.62	0.75	8.73	1.89	2.62	4.90	0.41	1.23	3.09
10	1.04	10.81	23.10	3.55	8.02	1.86	6.77	0.11	3.31	3.63	0.34
11	0.32	5.16	20.81	16.83	0.40	10.30	0.67	4.84	3.76	0.05	2.95
12	0.08	1.97	13.24	25.57	5.34	6.92	4.25	5.83	0.32	5.11	2.16
13	0.02	0.61	6.35	22.82	20.70	(0)	11.83	0	7.20	1.77	1.23
14		0.15	2.38	14.10	28.74	9.55	4.55	8.14	3.60	2.34	5.62
15		(0.03)	(0.71)	6.48	23.79	26.55	0.96	11.93	1.29	8.31	0.22
16			(0.17)	(2.30)	13.67	31.69	16.55	1.67	12.48	1.07	5.60
17			(0.03)	(0.65)	(5.84)	23.48	33.22	4.86	9.77	5.17	7.36
18				(0.15)	(1.93)	(12.26)	(33.47)	25.89	0.02	15.45	(0.07)
19				(0.03)	(0.51)	(4.81)	(21.92)	(39.23)	12.41	6.03	10.51

Tabelle I: Berechnete Bandenintensitäten des B→X-Systems von IF für den rotationslosen Zustand ($J = 0$). Die Absolutwerte unterliegen dem Fehler der für die Normierung benutzten Lebensdauer von $\tau_{v'=2} = 7.1 \mu s$ (vgl. Kap. II.4.1).

III. Dynamik der Reaktionen des Typs $F+RI \rightarrow IF+R$ in Abhängigkeit der Exoergizität

III.1 Einführung

Zu Beginn der sechziger Jahre gelang Polanyi und Mitarbeitern mit Hilfe der Methode der Infrarot-Chemolumineszenz erstmals der experimentelle Nachweis, daß schnelle chemische Elementarreaktionen zu einer Nicht-Gleichgewichtsbesetzung der internen Freiheitsgrade der Reaktionsprodukte führen. Die Grundlage für das Verständnis der spezifischen Energiefreisetzung dieser frei ablaufenden Reaktionen wurde in der Folge durch begleitende Trajektorienrechnungen unter Verwendung semiempirischer Potentialflächenmodelle gelegt. Diesen Flächen ist das Vorhandensein einer Barriere in demjenigen Bereich des Potentials gemeinsam, der die Annäherung der Reaktanden beschreibt. Aus den Rechnungen ergaben sich einige Grundregeln, in welcher Weise die Form des Potentials und auch das Massenverhältnis der Reaktanden die detaillierte Energiefreisetzung bestimmen /33/. Darüberhinaus zeigten die Rechnungen, daß die durch Flächen der genannten Art charakterisierten Reaktionen durch Erhöhung der Translationsenergie des Systems effektiv beschleunigt werden können. Die Anwendung des Prinzips der mikroskopischen Reversibilität auf die Ergebnisse für exotherme Reaktionen ließ erkennen, daß die entsprechenden endothermen Reaktionen eine Schwelle im Ausgangstal besitzen, und daß sie sich deshalb besonders wirkungsvoll durch Vibrationsanregung der Reaktanden einleiten lassen sollten. Der experimentellen Beobachtung spezifischer Freisetzung von Energie stand somit ein neues, anfangs rein hypothetisch formuliertes Konzept einer spezifischen Aufnahme von Energie zur Seite /33/.

Die Realisierung dieses Konzepts verlangt im Idealfall, die Energieumsetzung von den Reaktanden zu den Produkten zustands-spezifisch zu verfolgen. Der Effekt der spezifischen Energieaufnahme chemischer Elementarreaktionen ist inzwischen experimentell belegt, jedoch nur selten durch Untersuchungen, die dem oben genannten Idealfall von "state-to-state"-Experimenten nahekommen. Der Trend dieser Experimente geht zunehmend zur Anwendung der Molekularstrahltechnik, insbesondere unter Einsatz des Lasers zur Präparation isolierter Reaktandenzustände oder auch zur Produktzustandsanalyse /34/. Inzwischen liegt ein erhebliches Wissen über die Energiespezifizität solcher Reaktionen vor, deren Dynamik im wesentlichen durch Potentialflächen mit Barrieren bestimmt ist. Diese Reaktionen gehören fast ausnahmslos zum Typ der direkten Wechselwirkung.

Daneben gibt es eine zweite große Klasse von Reaktionen, die indirekten oder Komplex-Reaktionen. Infolge einer Umverteilung der Energie während der relativ langen Lebensdauer des Reaktions-Zwischenzustands weisen sie statistische Produktzustandsverteilungen auf. Ihre Potentialflächen sind durch Mulden anstelle von Barrieren gekennzeichnet. Zustandsspezifische Experimente, insbesondere unter Molekularstrahlbedingungen, an solchen Systemen sind rar, da ihre kleinen Wirkungsquerschnitte eine Diagnostik teilweise unmöglich machen.

Eine Klasse von Reaktionen mit komplexer Wechselwirkung liegt im Bereich der Halogen-Halogen-Reaktionen. Diese laufen mit gaskinetischer Stoßwahrscheinlichkeit ab, so daß differentielle Wirkungsquerschnitte gemessen werden können. Unter den Produkten der Interhalogenreaktionen erweist sich ein Molekül, das Jodmonofluorid, als ideal geeignet für die interne Produktzustandsanalyse mit Hilfe der laserinduzierten Fluoreszenz. Hierbei lassen sich neben der Produktvibrationsverteilung insbesondere auch die Rotationsverteilungen von IF ermitteln /8, 17/.

Reaktionen des Typs $F+RI \rightarrow IF+R$ wurden von Stein et al. bei thermischen Stoßenergien unter Verwendung effusiver Molekularstrahlen untersucht. Für zwei Beispiele wurden monoton abfallende Produktenergieverteilungen beobachtet, was als Indiz für einen komplexen Reaktionsmechanismus gilt /17/. In einem hierzu komplementären Experiment, der Messung der Streuwinkelverteilung, fanden Farrar und Lee bei vergleichbarer Stoßenergie eine Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie /35/. Diese Beobachtung läßt auf eine Lebensdauer des Reaktionskomplexes von mehreren Rotationsperioden schließen /35, 36/. Farrar und Lee konnten ihre Untersuchung auch auf erhöhte Stoßenergien ausdehnen. Dabei stellten sie eine Aufhebung der Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie zugunsten einer stärkeren Vorwärtsstreuung der IF-Produktmoleküle fest /35/. Dies wurde auf eine Verkürzung der Komplex-Lebensdauer auf weniger als eine Rotationsperiode zurückgeführt und entsprechend als Umschlagen des Mechanismus von einer indirekten in eine direkte Reaktion interpretiert.

In diesem Kapitel wird der Frage nachgegangen, inwieweit sich die Abhängigkeit der Dynamik dieser Reaktionsklasse von der Stoßenergie auch in der zur Streuwinkelverteilung komplementären Verteilung der internen Produktzustände äußert. Darüberhinaus wird zu klären versucht, welche Schlüsse für die allgemeine Energieabhängigkeit der Dynamik von Reaktionen, die durch Potentialflächen mit einer Mulde gekennzeichnet sind, gezogen werden können.

III.2 Aufbau einer differentiell gepumpten Überschall-Fluoratomquelle

Bei der Untersuchung der Dynamik von Reaktionen des Typs $F+RI \rightarrow IF+R$ mit Hilfe von Molekularstrahlen, deren Geschwindigkeitsprofile Maxwell-Verteilungen bei etwa 300 K entsprechen, ist die Stoßenergie im Schwerpunktsystem der Reaktanden nur schlecht definiert. Diese Unschärfe wird im

wesentlichen durch die Breite der Verteilung der Fluoratomme bestimmt, da diese aufgrund ihrer im Vergleich zum Reaktionspartner RI kleinen Masse die deutlich größere Geschwindigkeit besitzen. Dies legt nahe, zur Verschärfung der Stoßenergie die Geschwindigkeitsverteilung der Fluoratomme durch einen Überschallstrahl zu verbessern. Gleichzeitig bietet dieser Ansatz den Vorteil, daß eine weitere Geschwindigkeitszunahme der Fluoratomme durch Anwendung der "seeded beam"-Technik nahezu vollständig in eine Erhöhung der Stoßenergie im Schwerpunktsystem umgesetzt wird.

Der in Kapitel II.2 ausführlich beschriebene experimentelle Aufbau wurde für die Messungen zur Reaktionsdynamik bei definierter Stoßenergie daher an zwei wesentlichen Punkten verändert. Als erstes wurde die effusive Fluoratomquelle durch eine differentiell gepumpte Überschallquelle ersetzt, deren Aufbau und Charakteristik in den folgenden Abschnitten diskutiert wird. Ungeändert blieb hierbei die räumliche Orientierung der beiden Molekularstrahlen, der Laserachse und des Detektionssystems bezüglich des Streuzentrums. Als zweites wurde der Monochromator aus der Nachweisanordnung entfernt, um für die interne Produktzustandsanalyse die vom Laser induzierte Fluoreszenz spektral unzerlegt aufzunehmen (Anregungsspektroskopie).

III.2.1 Die differentielle Pumpstufe

Die Konstruktion der differentiellen Pumpstufe hängt entscheidend von der eingesetzten Vakuumpumpe ab. Hierfür wurde wegen ihrer besonderen Eignung für Versuche mit korrosiven Gasen eine Kryopumpe (CTI, Modell 350) vorgesehen. Darüberhinaus läßt sich auch bei der vorgegebenen Konfiguration der experimentellen Komponenten in der Streukammer wegen der frei wählbaren Einbaulage einer Kryopumpe ein äußerst kompakter Aufbau der Vorkammer erreichen.

Abbildung 17 zeigt einen Längsschnitt - senkrecht zur Laserachse - durch die erweiterte, zweistufige Vakuumapparatur. Die differentielle Pumpstufe befindet sich über der Streukammer. Die beide Kammern trennende Zwischenwand ist abgesenkt und verläuft 15 mm oberhalb des Streuzentrums. Der Tubus in der Mitte der Vorkammer trägt die Fluoratomquelle. Er läßt sich an seiner Halterung sowohl in der Vertikalen zum Einstellen des Düse-Skimmer-Abstands als auch in der Horizontalen zum Ausrichten der Düse bezüglich des Skimmers stufenlos verstellen. Der Skimmer wird in der Mitte der Trennwand befestigt. Auch er kann in seiner Halterung in horizontaler Richtung verschoben und dadurch auf das Streuzentrum einjustiert werden. Der verwendete Skimmer (MPI für Strömungsforschung, Göttingen) besitzt einen Durchmesser von 0.93 mm, einen Öffnungswinkel von 25° und eine Höhe von etwa 27.5 mm.

Analog zur Hauptkammer wird auch in der Vorkammer die Kaltfläche der Kryopumpe durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Zwischenwand gegen Wärmestrahlung geschützt. Um die Ausbildung des Überschallstrahls nicht zu stören, erfolgt die Abschirmung gegenüber der Kammertrennwand durch ein auf etwa halber Höhe angebrachtes, ringförmiges Lamellensystem. In der Hauptkammer verläuft die Abschirmung ca. 5 mm unterhalb der Trennwand. Bei dem für das Experiment typischen Gasdurchsatz von 40 SCCM⁺⁾ Fluor stellt sich in der Vorkammer ein Druck von etwa 10^{-4} mbar ein, während in der Nähe der Düse ein Druck von etwa $1.5 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht wird.

Ein Nachteil der kryogen gepumpten Vorkammer besteht allerdings darin, daß die Kältepumpe wesentliche Mengen von Helium nicht beseitigen kann. Eine weitere, über den reinen

⁺⁾ SCCM: Standardkubikzentimeter pro Minute

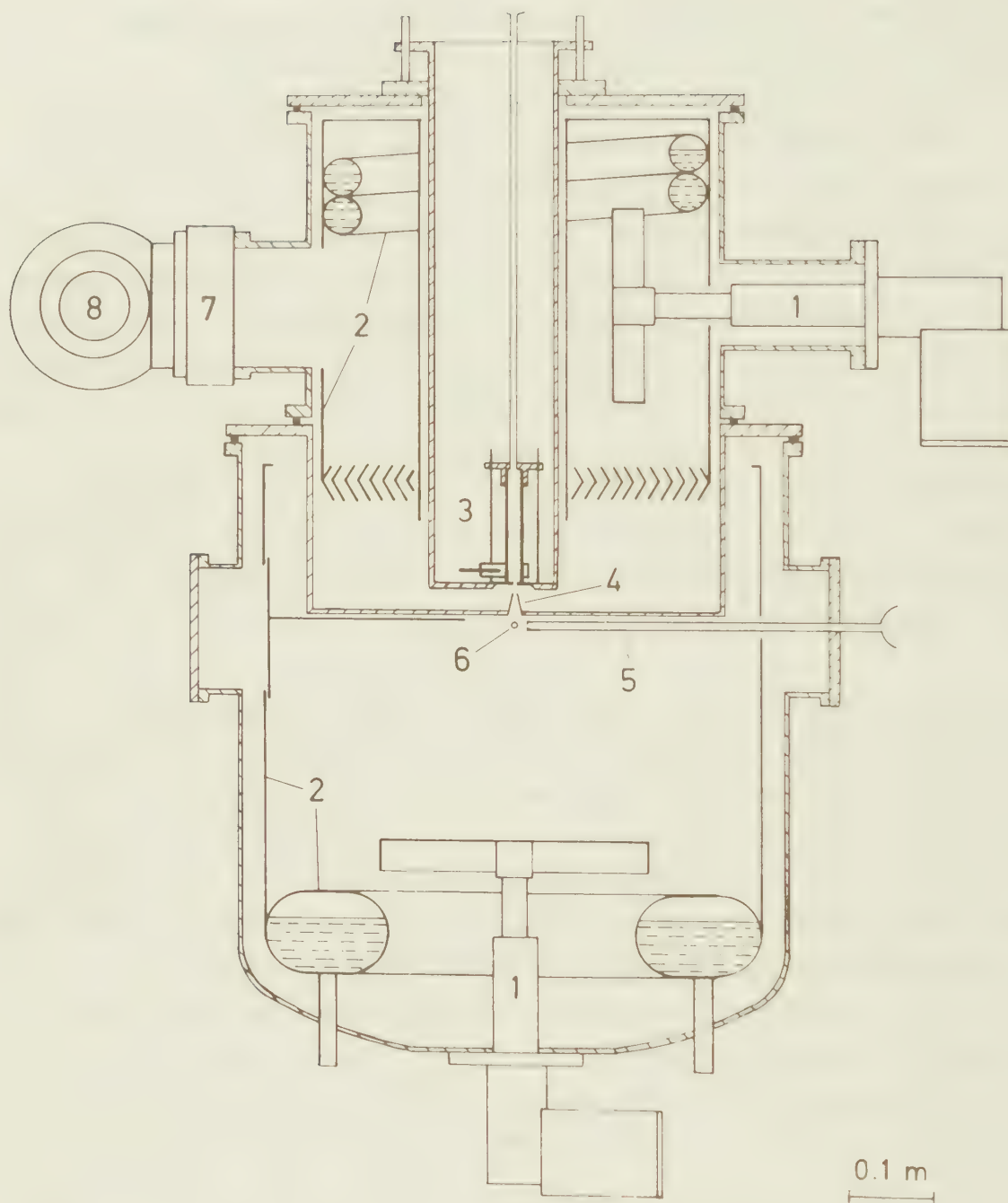


Abb. 17: Längsschnitt durch die zweistufige Vakuumapparatur. Die Ziffern bezeichnen: 1 Kryopumpe mit Kaltfläche; 2 LN_2 -gekühlte Abschirmung; 3 Fluoratomquelle in justierbarem Träger; 4 Skimmer; 5 Düse für die Jodide; 6 Laserachse (senkrecht zur Zeichenebene); 7 Zugschieber-Ventil; 8 Turbomolekularpumpe.

Fluor-Überschallstrahl hinausgehende Erhöhung der Translationsenergie der Fluoratome mit Hilfe der "seeded beam"-Technik läßt sich jedoch nur durch Zusatz von Helium erreichen. Zu diesem Zweck kann in der Vorkammer durch Öffnen eines Zugschieber-Ventils (VAT, NW 160) eine Turbomolekularpumpe (Balzers, TPH 510) zugeschaltet werden. Der geringe Anteil an Helium, der bei diesen Versuchen durch den Skimmer in die Hauptkammer gelangt (siehe Kapitel III.2.3), wird an der mit Aktivkohle beschichteten Kaltfläche der unteren Kryopumpe adsorbiert.

III.2.2 Die Überschall-Fluoratomquelle

Die Überschallquelle wurde analog zu einer von Schwalm beschriebenen effusiven Quelle /37/ aufgebaut, da sich gezeigt hatte, daß durch einige Modifikationen eine Überschallcharakteristik erhalten werden kann /38/. Auch in dieser Quelle werden die Fluoratome durch Dissoziation von sauerstofffreiem Fluor (MAN, Abteilung neue Technologie, 99.999 % Reinheit) in einer Mikrowellenentladung erzeugt. Die Komponenten der Quelle sind in Abbildung 18 dargestellt. Die Düse wird durch eine 1 mm starke Saphirscheibe gebildet, deren sich nach unten trichterförmig erweiternde Mittelbohrung einen Durchmesser von 500 μm besitzt. Das ebenfalls aus Saphir bestehende Entladungsrohr ($\varnothing_a = 12.7 \text{ mm}$, $\varnothing_i = 8 \text{ mm}$) wird gegen die Düsenscheibe gepreßt. Die Übergänge Saphir-Edelstahl sind jeweils mit Viton-O-Ringen gedichtet. Die Verwendung von Saphirbauteilen in der Entladungszone bietet den Vorteil, daß keine Reaktionen der Fluoratome mit dem Wandmaterial auftreten /37/. Dadurch wird der Fluoratomstrahl nicht wie bei einem Entladungsrohr aus Quarz mit SiF_4 und dessen Fragmenten verunreinigt (vgl. etwa /8/). Der Resonator (EMS, 214 L) - er wurde für den Einbau leicht modifiziert - ist im kürzest möglichen Abstand von der Düsenscheibe befestigt (vgl. /37/). Er läßt

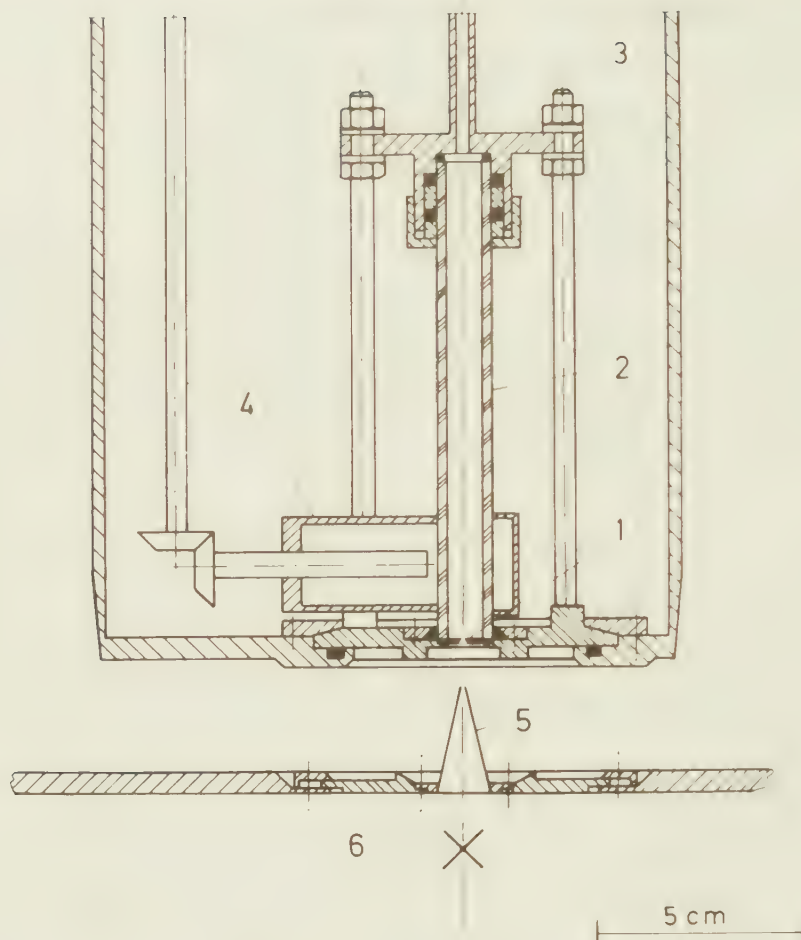


Abb. 18: Detailzeichnung der Konfiguration von Düse und Skimmer bezüglich des Streuzentrums.
Die Ziffern bezeichnen: 1 Düsenscheibe (Saphir); 2 Entladungsrohr (Saphir); 3 Gaszuleitung (Edelstahl); 4 Mikrowellenresonator mit Abstimmvorrichtung; 5 Skimmer in justierbarer Halterung; 6 Streuzentrum.

sich über ein Justiergestänge auch während des Betriebs feinabstimmen, wodurch eine stabile Entladung gewährleistet wird.

Um das durch den Skimmer in die Hauptkammer gelangende und den optischen Nachweis der Reaktionsprodukte störende Entladungsleuchten möglichst niedrig zu halten, wurde die

Unterseite der Düsenscheibe mit einer 30 μm starken Lochblende aus Edelstahl abgedeckt. Ihre Öffnung ist mit 2.6 mm Durchmesser etwas größer als die trichterförmige Düsenbohrung.

Bei dem für die Experimente typischen Gasdurchsatz von 40 SCCM stellt sich vor der Düse ein Stagnationsdruck von etwa 30 mbar ein. Um bei diesem Druck die Entladung problemlos aufrechterhalten zu können, wurde die Mikrowellenleistung von 50 W bei der effusiven Quelle auf 120 W erhöht.

III.2.3 Charakteristik der Quelle

Für die unter den angegebenen Bedingungen mit reinem Fluor (40 SCCM) betriebene Quelle wurde die Geschwindigkeitsverteilung der Fluoratome in einer mit Massensfilter und Geschwindigkeitselektor ausgestatteten Molekularstrahlapparatur am MPI für Strömungsforschung gemessen. Es wurde ein im Vergleich zur Maxwell-Verteilung stark eingeschnürtes Profil mit einer Halbwertsbreite von rund 30 % beobachtet, dessen wahrscheinlichste Geschwindigkeit bei etwa 850 m/s liegt /38/. Dies entspricht einer Erhöhung der Geschwindigkeit um knapp 50 %. Aufgrund des für die Ausbildung des Überschallstrahls benötigten hohen Stagnationsdrucks von etwa 30 mbar rekombiniert ein Teil der Fluoratome im Düsenquerschnitt. Der effektive Dissoziationsgrad der Quelle kann mit mindestens 70 % angesetzt werden /39/.

Aus der gemessenen Strahlgeschwindigkeit läßt sich die Quellentemperatur T_0 abschätzen. Die bei der vollständigen isentropen Entspannung eines idealen Gases maximal erreichbare Geschwindigkeit ist gegeben durch /34/:

$$v = \left(\frac{2}{\kappa-1} \frac{\kappa R T_0}{M} \right)^{1/2}, \quad (33)$$

wobei κ den Adiabatenkoeffizienten, R die allgemeine Gas-konstante und M die molare Masse bezeichnet. Für ein Gas-gemisch läßt sich Gleichung 33 verallgemeinern, indem κ und M durch die entsprechend dem Mischungsverhältnis ge-mittelten Werte $\langle \kappa \rangle$ und $\langle M \rangle$ ersetzt werden /34/:

$$v = \left(\frac{2}{\langle \kappa \rangle - 1} \frac{\langle \kappa \rangle R T_0}{\langle M \rangle} \right)^{1/2}. \quad (34)$$

Aus der gemessenen Strahlgeschwindigkeit ergibt sich hier-mit unter der Annahme von 70 % Dissoziation eine Temperatur von $T_0 \approx 370$ K. Sie stellt eine Untergrenze für die reale Quellentemperatur dar. Da angenommen werden kann, daß auch ein Teil der Rekombinationswärme bei der Entspannung in Translationsenergie umgesetzt wird, dürfte die Quellen-temperatur etwas über 400 K betragen.

Damit läßt sich die sehr grundsätzliche Frage beantworten, zu welchen Anteilen die Fluoratome in der Quelle im elektronischen Grundzustand $^2P_{3/2}$ und im angeregten Zustand $^2P_{1/2}$ gebildet werden. Es konnte gezeigt werden, daß bis zu sehr hohen Quellentemperaturen von etwa 1000 K die Besetzung des $^2P_{1/2}$ -Zustands dem Boltzmann-Anteil entspricht /39/:

$$\frac{N(^2P_{1/2})}{N(^2P_{3/2})} = \frac{1}{2} e^{-\Delta E / RT_0}. \quad (35)$$

Mit der Aufspaltungsenergie von $\Delta E = 4.83$ kJ/mol /40/ er-hält man für $T_0 = 400$ K eine relative Besetzung der Fluor-atome im $^2P_{1/2}$ -Zustand von ca. 12 %.

Schließlich ist noch die Zahl der Fluoratome anzugeben, die durch den Skimmer in die Streukammer gelangen, da hiervon auch die Größe des IF-Fluoreszenzsignals abhängt. Der Teilchenfluß j durch den Skimmer ist gegeben durch:

$$j = \frac{d^2 \pi}{4} n v \quad (36)$$

mit d Durchmesser des Skimmers,
 n Teilchenzahldichte und
 v Teilchengeschwindigkeit im Skimmer.

Damit ergibt sich für das Verhältnis der Flüsse durch Skimmer und Düse:

$$\frac{j}{j'} = \frac{d^2}{d'^2} \cdot \frac{n}{n'} \cdot \frac{v}{v'} \quad , \quad (37)$$

wobei sich die gestrichenen Größen auf die Düse beziehen.
 Für die Teilchenzahldichte gilt nahe der Mittelachse des Düsenstrahls /41/:

$$\frac{n(r,0)}{n'} = A \left(\frac{d'/2}{r} \right)^2 \quad (38)$$

Hierbei bezeichnet r den Abstand des Skimmers von der Düse.
 Die Konstante A hängt vom Adiabatenkoeffizienten des expandierten Gases ab, für einatomige Gase ($\kappa = 5/3$) ist $A = 0.944$ /41/. Mit der Geschwindigkeit des expandierten Strahls gemäß Gleichung 33 und der Teilchengeschwindigkeit v' in der Düse /42/:

$$v' = \left(\frac{2 \kappa}{\kappa+1} \frac{R T_0}{M} \right)^{1/2} \quad (39)$$

ergibt sich für das Verhältnis der Geschwindigkeiten:

$$\frac{v}{v'} = \left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \right)^{1/2} \quad (40)$$

Insgesamt erhält man aus Gleichung 37 für das Verhältnis der Teilchenflüsse:

$$\begin{aligned} \frac{j}{j'} &= \frac{d^2}{d'^2} \cdot \frac{A}{4} \left(\frac{d'}{r} \right)^2 \cdot \left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \right)^{1/2} = \\ &= \frac{A}{4} \left(\frac{\kappa+1}{\kappa-1} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{d}{r} \right)^2 \end{aligned} \quad (41)$$

Mit den Werten für den Durchmesser des Skimmers von $d = 0.93$ mm und für den gewählten Düse-Skimmer-Abstand von $r = 10$ mm ergibt sich hieraus das Verhältnis $j/j' = 4 \cdot 10^{-3}$. Dies bedeutet, daß bei einem Fluß von 40 SCCM durch die Düse und einem Dissoziationsgrad von etwa 70 % nur ungefähr 0.11 SCCM Fluoratome, entsprechend einem Teilchenstrom von $j \approx 5 \cdot 10^{16} \text{ s}^{-1}$, in die Streukammer gelangen.

III.3 Anregungsspektren und ihre Auswertung

Die interne Zustandsanalyse des Reaktionsprodukts Jodmonofluorid wurde mit Hilfe der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz durchgeführt. Bei diesem Verfahren werden durch kontinuierliches Abstimmen der Laserfrequenz bei gleichzeitiger Beobachtung der gesamten, spektral unzerlegten induzierten Fluoreszenz Laser-Anregungsspektren registriert /43/. Bevor im folgenden ihre Auswertung diskutiert wird, sind zunächst einige Anmerkungen zu dem Signal/Rausch-Verhältnis zu machen, das beim Betrieb der Überschall-Fluoratomquelle in der Apparatur erreicht wird.

Die Höhe des IF-Fluoreszenzsignals ist proportional zur integralen Bildungsrate der IF-Moleküle und somit zum Produkt der Reaktandenflüsse ϕ_F und ϕ_{RI} . Der Durchsatz ϕ_{RI} der Jodide wurde im Vergleich zu der Arbeit von Trickl, bei der dieselbe Halogendüse benutzt wurde /7/, in etwa beibehalten (1-2 SCCM). Dagegen wird, wie im vorangehenden Kapitel dargelegt, der Fluordurchsatz ϕ_F durch den Skimmer um etwa zwei Größenordnungen reduziert. Auch aufgrund des größeren Abstands der Düse erhält man im Streuzentrum insgesamt eine verringerte Konzentration der Fluoratome. Die mittlere Intensität des Nutzssignals liegt zwischen etwa 10^3 und $5 \cdot 10^4$ Photonenimpulsen pro Sekunde.

Zum Untergrundsignal tragen zwei Störlichtquellen bei, nämlich das Laserstreulicht und das Entladungsleuchten der Fluoratomquelle. Der Anteil des Laserstreulichts ließ sich im Vergleich zu den früheren Bedingungen stark verringern, indem bei der Leistungsmessung diffuse Rückreflexion des Laserstrahls in die Apparatur vollständig verhindert wird (vgl. Kap. II.2.2). Es ergab sich ein Wert von rund $2 \text{ s}^{-1} \text{ mW}^{-1}$, so daß die maximale Zählrate des Laserstreulichts in der Größenordnung von etwa 10^3 s^{-1} lag. Demgegenüber stellt das Entladungsleuchten ein weitaus größeres Problem dar, da die Entladung nicht mehr außerhalb der Apparatur brennt (vgl. Kap. II.2, Abb. 2), sondern direkt oberhalb der Hauptkammer (vgl. Abb. 17). Neben der Lochblende unterhalb der Düsenscheibe und dem ebenfalls als Blende wirkenden Skimmer stehen somit keine weiteren Möglichkeiten zur Verfügung, diese Störquelle einzudämmen. Aufgrund des geringen Querschnitts ($\varnothing 4 \text{ mm}$) des Fluoratomstrahls im Streuzentrum kann jedoch im Detektionssystem eine Streulichtblende mit nur 4 mm Durchmesser eingesetzt werden, ohne das IF-Fluoreszenzsignal merklich zu verringern (vgl. Kap. II.2.2). In dieser Anordnung führt das Entladungsleuchten zu einer Zählrate von rund 10^4 s^{-1} , die infolge des dichteren Plasmas jedoch kaum Schwankungen aufweist. Das von diesen beiden Quellen hervorgerufene Untergrundsignal ist somit von derselben Größenordnung wie bei früheren Experimenten, die mit dem effusiven Fluoratomstrahl in der einstufigen Apparatur - im folgenden als effusive Anordnung bezeichnet - durchgeführt wurden /7/. Die bessere Stabilität des Untergrunds kann die erwähnte Abnahme des IF-Fluoreszenzsignals zum Teil ausgleichen, so daß insgesamt das Signal/Rausch-Verhältnis nur geringfügig reduziert ist.

In Abhängigkeit der chemischen Struktur des Jodids kann das Untergrundsignal jedoch weiter zunehmen. Bei den Jodhalogeniden, die im chemischen Gleichgewicht mit moleku-

larem Jod stehen, wird durch den Laser eine in der Reihenfolge ICl , IBr , I_2 zunehmende Jodfluoreszenz induziert, welche die IF-Produktfluoreszenz in den Anregungsspektren überlagert bzw. vollständig verdeckt. Die bereits in der effusiven Anordnung auftretenden, hierdurch verursachten Schwierigkeiten /7, 8/ werden durch die Reduzierung der Fluorkonzentration und damit des IF-Signals nochmals verstärkt. Dieses Problem der Reaktandenfluoreszenz tritt - entsprechende Reinheit vorausgesetzt - bei polyatomaren Jodiden des Typs RI nicht auf. Jedoch wird bei der Reaktion mit Jodkohlenwasserstoffen aufgrund der makroskopischen Verzweigung der Reaktion /17/ Chemolumineszenzstrahlung emittiert, die im wesentlichen von Obertonübergängen vibrationsangeregt gebildeter HF -Moleküle stammt. Ideal zur Untersuchung in der neuen Konfiguration sind perfluorierte Jodide, da sie weder als Reinsubstanz noch in der Reaktion mit F -Atomen das Untergrundsignal erhöhen.

Abbildung 19 zeigt als Beispiel das im Abstimmbereich des Laserfarbstoffs Rhodamin 6G (ca. 570-635 nm) gemessene IF ($\text{X} \rightarrow \text{B}$)-Anregungsspektrum für die Reaktion $\text{F} + \text{CF}_3\text{I} \rightarrow \text{IF} + \text{CF}_3$. Auf einem hohen, aber nahezu konstanten Untergrund sind die IF($\text{B} \rightarrow \text{X}$)-Vibrationsbanden (ν', ν'') deutlich ausgeprägt.

Ziel dieses Teils der Arbeit ist es, die Dynamik der Reaktionen des Typs $\text{F} + \text{RI} \rightarrow \text{IF} + \text{R}$ in Abhängigkeit der Exoergizität zu untersuchen. Da der Mechanismus dieser Reaktionen durch die Produkt-Vibrationsverteilung hinreichend charakterisiert wird, kann die Auswertung der Laser-Anregungsspektren auf die Vibrationsanalyse beschränkt werden.

Die Signalstärke $S [\text{s}^{-1}]$ einer Bande (ν', ν'') ist bei Vernachlässigung der Rotationsstruktur gegeben durch /43, 7/:

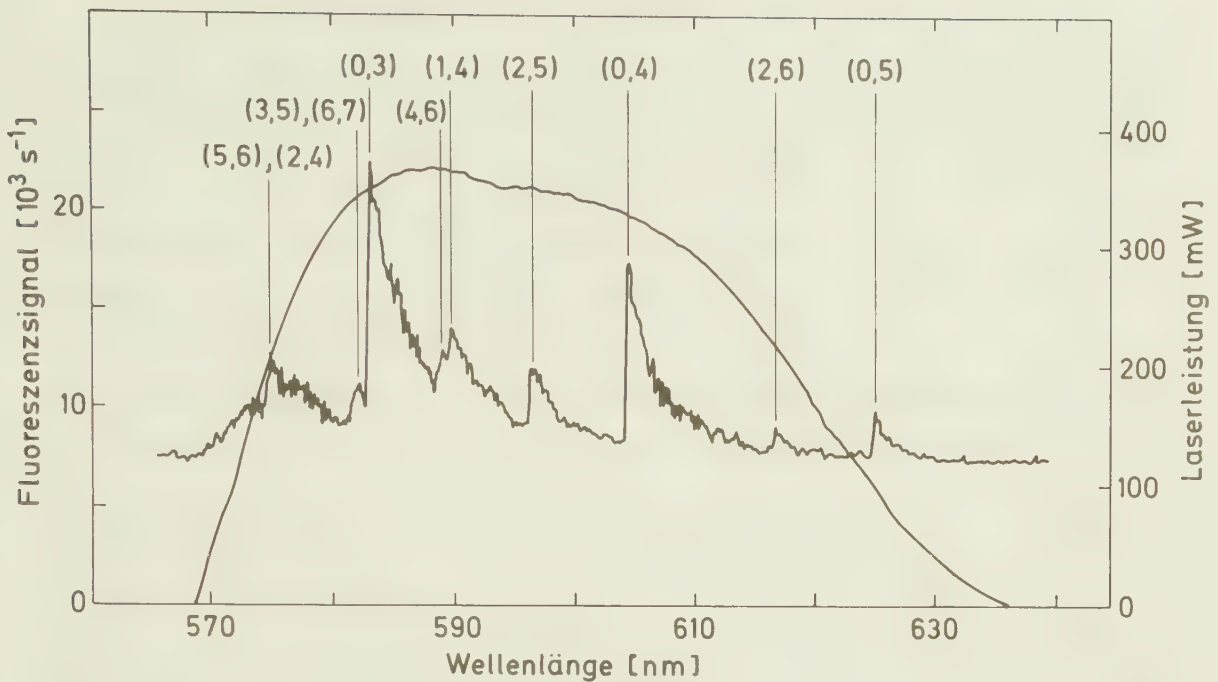


Abb. 19: Beispiel eines in der Überschall-Apparatur gemessenen IF(X→B)-Anregungsspektrums für die Reaktion $F+CF_3I \rightarrow IF+CF_3$. Das Fluoreszenzspektrum baut sich auf einem hohen, aber nahezu konstanten Streulicht-Untergrund auf, der vom Plasma der Mikrowellenentladung herrührt. Die glatte Kurve zeigt die eingestrahlte Laserleistung.

$$S_{v',v''} = \gamma \cdot N_{v''} \cdot P(v_{v',v''}) \cdot |R_{v',v''}|^2 \cdot \sum_v (v_{v',v})^3 \cdot |R_{v',v}|^2 \cdot \epsilon(v_{v',v}) \quad (42)$$

mit γ Proportionalitätskonstante
 $N_{v''}$ relative Besetzungsdichte von v'' ,
 P Laserleistung,
 v Übergangsfrequenz,
 $|R_{v',v''}|^2$ Übergangswahrscheinlichkeit und
 ϵ Quantenausbeute des Fluoreszenzdetektors.

Hierbei hängt die Summe über alle Fluoreszenzkanäle nur von der Variablen v' ab und läßt sich deshalb mit der Wahrscheinlichkeit des Anregungsübergangs zu einem effektiven Intensitätsfaktor $|R_{v',v''}|_{\text{eff}}^2$ zusammenziehen:

$$|R_{v',v''}|_{\text{eff}}^2 = |R_{v',v''}|^2 \cdot \sum_v (v_{v',v})^3 \cdot |R_{v',v}|^2 \cdot (v_{v',v}) \quad (43)$$

Somit gilt für die relative Besetzungsdichte $N_{v''}$ bzw. $N'(v)$ ^{+) :}

$$N'(v) \sim \frac{S_{v',v''}}{P(v_{v',v''}) \cdot |R_{v',v''}|_{\text{eff}}^2} \quad (44)$$

Bei der Analyse der Anregungsspektren wurde $S_{v',v''}$ durch die Signalhöhe am jeweiligen Bandenkopf approximiert. Die effektiven Intensitätsfaktoren $|R|_{\text{eff}}^2$ wurden entsprechend Gleichung 43 unter Verwendung der in dieser Arbeit neu bestimmten Übergangswahrscheinlichkeiten (Kap. II, Anhang) berechnet.

III.4 Vergleich interner IF-Produktzustandsverteilungen mit früheren Experimenten

Bei der Untersuchung der homologen Reihe von Atomaustauschreaktionen $F+IX \rightarrow IF+X$ ($X = Cl, Br, I$) in der effusiven Anordnung wurden von Trickl und Wanner bimodale IF-Vibrationsverteilungen beobachtet /7, 8/. Sie wurden auf eine mikro-

^{+) :} Entsprechend der Konvention, aus einem Streuprozeß hervorgehende Größen durch einfach gestrichene Symbole anzugeben, wird die relative Besetzungsdichte der Produkt-Vibrationsniveaus (im X-Zustand) im folgenden mit $N'(v)$ bezeichnet, statt wie bisher nach der spektroskopischen Notation mit $N_{v''}$.

skopische Verzweigung der Reaktion zurückgeführt. Bimodale Produktenergieverteilungen, die nicht auf Sekundärprozessen beruhen sondern initial in einer chemischen Reaktion entstehen, sind sehr selten. Trotz aller Argumente für eine weitgehend initiale Vibrationsverteilung, die sich insbesondere auf ein deutliches Ungleichgewicht in der Produktrotationsverteilung stützen, klangen Zweifel an, ob bei dem Experiment von Trickl und Wanner tatsächlich Einzelstoßbedingungen vorlagen (siehe etwa /44/). Diese Bedenken lassen sich durch ein definiertes Strahl-Strahl-Experiment endgültig ausräumen. Deshalb ist als erstes die Frage zu beantworten, ob die in der zweistufigen Vakuumapparatur gemessenen Vibrationsverteilungen IF-bildender Reaktionen dieselbe Struktur aufweisen wie diejenigen Verteilungen, die in der effusiven Anordnung ermittelt wurden.

Als Repräsentant der oben genannten homologen Reihe wurde die Reaktion $F + ICl \rightarrow IF + Cl$ untersucht. Es zeigte sich, daß nur wenige Produkt-Vibrationsniveaus einer Messung zugänglich sind. Im Spektralbereich von 500 nm bis etwa 730 nm ist das IF-Signal zuerst von $I_2(B \rightarrow X)$ -, dann von $ICl(A \rightarrow X)$ -Reaktandenfluoreszenz überlagert. Somit konnte nur die relative Besetzungsdichte $N'(v)$ für die Niveaus $v = 0, 1, 9$ und 10 bestimmt werden. Die Besetzungsdichten dieser Niveaus sind in Abbildung 20 zusammen mit dem Resultat von Trickl und Wanner /8/ dargestellt.

Diese 4 Meßpunkte bestätigen eindeutig die Bimodalität der Vibrationsverteilung. Das Besetzungsverhältnis der Niveaus $v = 0$ und $v = 1$ wurde quantitativ reproduziert, während infolge der höheren Exoergizität die hohen Schwingungsniveaus nunmehr stärker populiert sind. Außerdem deutet sich ein scharfer Abbruch der Besetzungsverteilung bei der Exoergizitätsgrenze an. Im Gegensatz zu dem früheren Ergebnis ist also die Besetzungsgrenze durch die Energiebilanz exakt festgelegt, was auf die durch den Überschallstrahl bedingte Schärfe der Stoßenergie zurückzuführen ist.

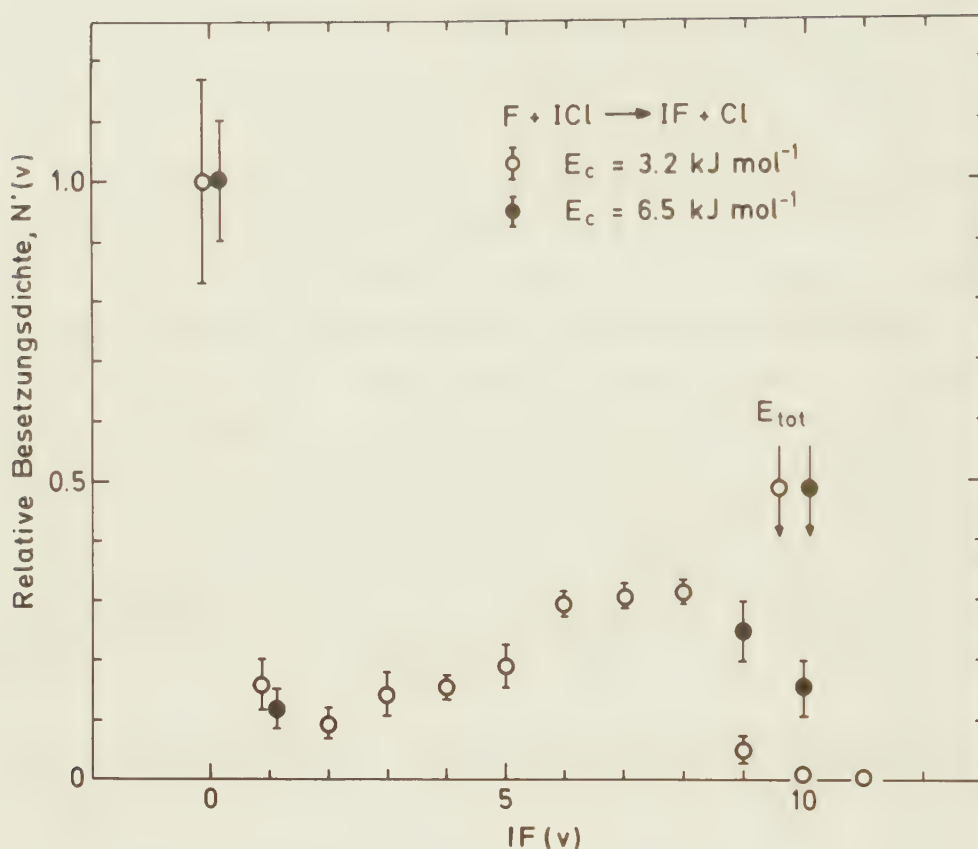


Abb. 20: Die in der zweistufigen Apparatur gemessenen Besetzungsdichten (schwarz) bestätigen die Bimodalität der von Trickl und Wanner in der effusiven Anordnung ermittelten Vibrationsverteilung /8/. Durch die Verschärfung der Stoßenergie endet die Besetzung nunmehr exakt an der Exoergizitätsgrenze.

Durch die Bestätigung der Bimodalität ist zweifelsfrei erwiesen, daß auch in der effusiven Anordnung Einzelstoßbedingungen vorlagen. Dieser Befund erhärtet die von Trickl und Wanner gegebene Interpretation der Bimodalität als Ergebnis einer mikroskopischen Verzweigung.

Die neuen Messungen zeigen außerdem, daß die vollständige Information über die internen Produktenergieverteilungen der Interhalogenreaktionen des Typs $F+IX \rightarrow IF+X$ nur in der effusiven Anordnung erhalten werden konnte. Dort war das Problem der I_2 -Störfluoreszenz durch die stöchiometrisch günstigere Fluoratomkonzentration zusammen mit der Möglichkeit phasenempfindlicher Detektion überwunden worden /7, 8/.

Wie bereits in Kapitel III.3 angedeutet wurde, gelingt bei den Reaktionen des Typs $F+RI \rightarrow IF+R$ die vollständige Produktvibrationsanalyse. Dies erlaubt nun, die quantitativen Unterschiede der Verteilungen aufgrund der Energievariation herauszuarbeiten. Dies wird im folgenden Kapitel am Beispiel der Reaktion $F+CF_3I \rightarrow IF+CF_3$ gezeigt.

III.5 Mechanismus der Reaktionen $F+RI \rightarrow IF+R$ als Funktion der Exoergizität

III.5.1 Variation der Stoßenergie

Eine Untersuchung der internen Produktzustandsverteilungen der Reaktion $F+CF_3I \rightarrow IF+CF_3$ bei thermischer Stoßenergie mit laserinduzierter Fluoreszenz wurde erstmals von Stein et al. durchgeführt /17/. Es wurde eine monoton abfallende Vibrationsverteilung beobachtet, die als statistische Energieverteilung interpretiert werden konnte. In Übereinstimmung mit der von Farrar und Lee für das analoge System $F+CH_3I$ ermittelten Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie in der Streuwinkelverteilung /35/ ist dies ein Beweis dafür, daß die Reaktion über einen stabilen Zwischenkomplex, CF_3IF , abläuft. Sie läßt sich somit charakterisieren als unimolekularer Zerfall, der einer chemischen Aktivierung folgt /17, 45/.

Im Rahmen einer Übersichtsmessung von Reaktionen des Typs $F+RI \rightarrow IF+R$ wurde in der effusiven Anordnung mit einer gegenüber Stein et al. verbesserten Meßgenauigkeit nochmals eine Vibrationsanalyse für das System $F+CF_3I$ durchgeführt /46/. Dabei wurde die von Stein et al. angegebene Verteilung, insbesondere der Wert $\langle f'_v \rangle = 0.11 \pm 0.02$ /17/ bestätigt. $\langle f'_v \rangle$ stellt den Anteil der Gesamtenergie E_{tot} dar, der bei der Reaktion in Schwingungsenergie des Produktmoleküls IF umgesetzt wird. $\langle f'_v \rangle$ wird berechnet entsprechend der Beziehung:

$$\langle f'_v \rangle = \langle V' \rangle / E_{tot} \quad (45)$$

mit:

$$\langle V' \rangle = \sum_v N'(v) \cdot E(v) / \sum_v N'(v), \quad (46)$$

wobei $E(v)$ die Energie des IF-Vibrationsniveaus v bezeichnet.

In Abbildung 21 sind die in der effusiven Anordnung bei der Stoßenergie von 3.2 kJ/mol gemessenen relativen Besetzungsdichten $N'(v)$ in Abhängigkeit der Schwingungsquantenzahl v aufgetragen. Man erkennt eine streng monoton abfallende Besetzungsverteilung. Sie endet bei dem höchsten aufgrund der Energiebilanz noch zugänglichen Niveau $v_{max} = 7$. Der Anteil der IF-Vibrationsenergie an der Gesamtenergie beträgt $\langle f'_v \rangle = 0.118 \pm 0.004$.

Abbildung 21 zeigt außerdem die IF-Vibrationsverteilung, die aus den in der zweistufigen Apparatur unter Verwendung des Überschall-Fluoratomstrahls durchgeführten Experimenten ermittelt wurde. Diese Verteilung fällt ebenfalls streng monoton ab. Während sich für die Niveaus $v = 1$ und 2 eine niedrigere Besetzungsdichte andeutet, sind die höheren Schwingungszustände $v \geq 4$ im Vergleich zu der in der

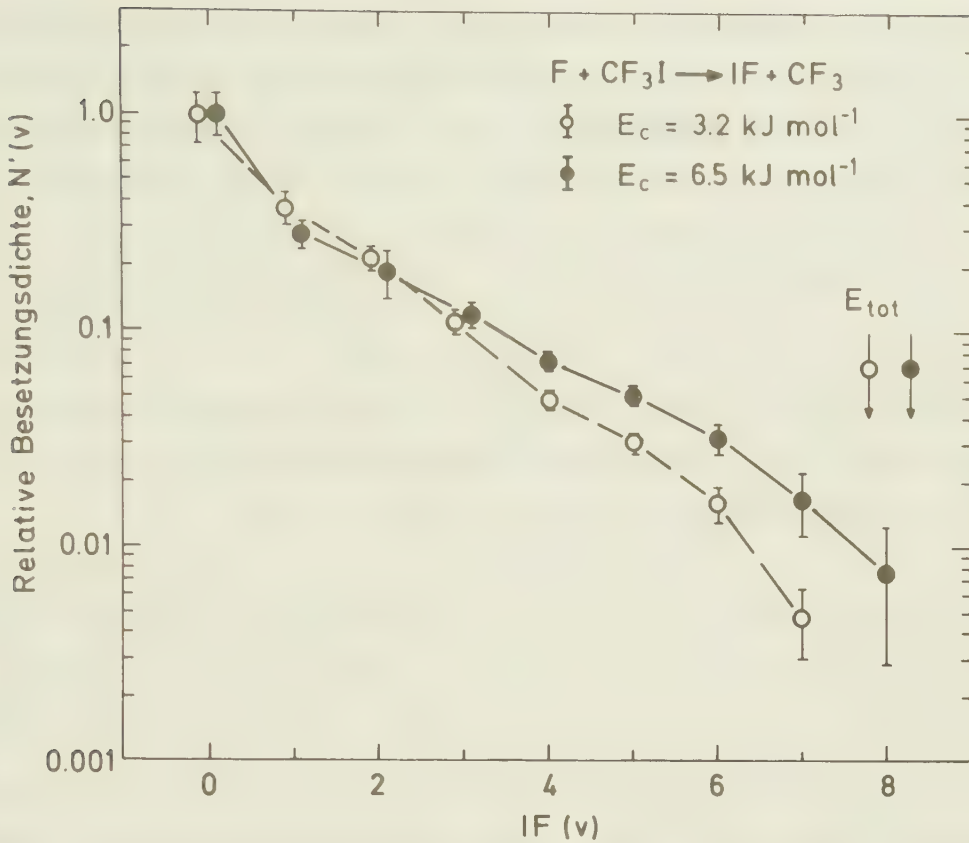


Abb. 21: Änderung der IF-Vibrationsverteilung in Abhängigkeit der Stoßenergie. Bei vergrößerter Stoßenergie wird die Population der höheren Schwingungszustände favorisiert. Die effektive Umsetzung der Energieerhöhung in IF-Produktvibration läßt eine stärkere Beteiligung eines direkten Reaktionsmechanismus erkennen.

effusiven Anordnung gemessenen Verteilung eindeutig stärker besetzt. Darüberhinaus wird ein zusätzliches Schwingungsniveau, $v = 8$, populierte. Dies ist wieder in Übereinstimmung mit der Energiebilanz, da die Gesamtenergie der Reaktion infolge der Zunahme der Stoßenergie die Energiestufe von $E(8) = 55.66 \text{ kJ/mol}$ überschreitet. Die stärkere Besetzung der Niveaus $v \geq 4$ findet ihren Niederschlag in der Erhöhung der relativen Schwingungsenergie auf $\langle f'_v \rangle = 0.136 \pm 0.010$.

Dieser Vergleich macht deutlich, daß durch die Erhöhung der Gesamtenergie des Systems in Form von zusätzlicher Stoßenergie die Besetzung hoher IF-Schwingungszustände favorisiert wird, wobei alle energetisch erlaubten Niveaus auch tatsächlich populiert werden. Betrachtet man diesen Prozeß quantitativ, so zeigt sich, daß die zusätzlich zugeführte Stoßenergie von $\Delta E_c = 3.36$ kJ/mol zu etwa 40 % in Schwingungsenergie des Produktmoleküls IF umgesetzt wird. Dieses Ergebnis steht in einem klaren Gegensatz zu der ursprünglich geringen Umsetzung der Gesamtenergie in IF-Schwingungsenergie von nur $\langle f_v' \rangle \leq 12$ %.

Es ist zu erwarten, daß sich die festgestellte Tendenz der Änderung der IF-Vibrationsverteilung bei einer weiteren Erhöhung der Stoßenergie im System verstärkt. Die relative Besetzungsdichte der hohen Schwingungszustände würde demnach zunehmend anwachsen, bis schließlich eine Besetzungsinversion erreicht wird. Mechanistisch entspricht diesem Wandel eine sich verstärkende Beteiligung eines direkten Reaktionsablaufs. In der zu dieser Arbeit komplementären Messung der Streuwinkelverteilung von Farrar und Lee zeigte sich bei Erhöhen der Stoßenergie ein solches Umschlagen des Reaktionsmechanismus in Gestalt eines Maximums in Vorwärtsrichtung /35/. Offen bleibt an dieser Stelle, ob das Umschlagen des Mechanismus ein spezifischer Effekt der Translationsenergie ist, oder ob jede Erhöhung der Exoergizität sich ähnlich effektiv in Produktschwingungsanregung umwandelt. Auf diese Frage wird im folgenden Kapitel eingegangen.

III.5.2 Variation der C-I-Bindungsenergie

Am Beispiel des Systems $F + CF_3I$ wurde im vorangehenden Kapitel gezeigt, daß die Dynamik der Reaktionen vom Typ $F + RI \rightarrow IF + R$ empfindlich auf eine Variation der Trans-

lationsenergie E_c anspricht. Ein zweiter Parameter, mit dem die Exoergizität der untersuchten Klasse von Reaktionen variiert werden kann, ist die C-I-Bindungsenergie $D_O^O(R-I)$, die in folgendem Zusammenhang mit der Gesamtenergie E_{tot} steht:

$$E_{tot} = D_O^O(IF) - D_O^O(R-I) + E_{int}(RI) + E_c. \quad (47)$$

Die Dissoziationsenergie von IF, $D_O^O(IF) = 267.16 \pm 0.02$ kJ/mol wurde von Clyne und McDermid aus dem Einsatz der Prädissoziation im $B^3\Pi(O^+)$ -Zustand bei $v' = 8$ und 9 sehr genau bestimmt /19a/. Die interne Anregung des Reaktanden RI, $E_{int}(RI)$, läßt sich durch $RT/2$ pro Freiheitsgrad der Rotation approximieren, wobei T durch die Temperatur der Düse gegeben ist.

Typische Werte der C-I-Bindungsenergien für gesättigte Kohlenwasserstoffe als Radikale liegen zwischen 210 und 230 kJ/mol /47, 17/. Bei den entsprechenden perfluorierten Kohlenwasserstoffen ist die C-I-Bindung um bis zu 10 kJ/mol gelockert /48/. Im Gegensatz dazu läßt sich die C-I-Bindungsenergie für ungesättigte Kohlenwasserstoffe nicht einheitlich angeben, da sie sehr stark von der Struktur des jeweiligen Radikals abhängt.

Bei der oben genannten, in der effusiven Anordnung durchgeführten Übersichtsmessung wurden für einige gesättigte und ungesättigte perfluorierte Kohlenwasserstoffjodide (z.B. C_2F_5I , n-, i- C_3F_7I , t- $(CF_3)_3CI$; $CF_2=CFI$) in der Reaktion mit F-Atomen monoton abfallende IF-Vibrationsverteilungen beobachtet /46/. Die Besetzung der IF-Schwingungszustände erfolgte stets bis zu einem Niveau, das im Rahmen der abschätzbaren Änderung der C-I-Bindung mit der Energiebilanz übereinstimmt - faktisch also bis zur Exoergizitätsgrenze. Diese lag in den untersuchten Fällen unterhalb von 60 kJ/mol. Als Trend zeigte sich, daß mit der Erhöhung der Exoergizi-

tät infolge abnehmender C-I-Bindungsenergie - beispielsweise in der Reihenfolge vom primären zum tertiären Jodid - eine Zunahme der Vibrationsanregung $\langle f_V' \rangle$ des Produktmoleküls IF verbunden ist /46/. Da jedoch nicht im einzelnen bekannt ist, welcher Anteil der Gesamtenergie von den bei der Reaktion freigesetzten Radikalen R aufgenommen wird, die sich sowohl in ihrer Struktur als auch in der Größe unterscheiden, lassen sich aus der vergleichsweise geringen Variation der C-I-Bindung keine eindeutigen Schlüsse auf eine Änderung der Reaktionsdynamik ziehen.

Eine erheblich stärkere Lockerung der C-I-Bindung zeigen diejenigen olefinischen Jodkohlenwasserstoffe RI, deren Radikalgruppe R sich resonanzstabilisieren kann. Hierbei handelt es sich um eine Absenkung der Energie des Grundzustands infolge der Überlagerung von mindestens zwei mesomeren Grenzstrukturen des Radikals. Diese Erscheinung tritt im einfachsten Fall beim Allyl-Radikal C_3H_5 auf, dessen Grenzstrukturen folgendermaßen angeschrieben werden können:



Die Resonanzenergie des Allyl-Radikals ist definiert als die Differenz der C-H-Bindungsenergien des 3-ständigen Kohlenstoffatoms von Propan und Propen /47/:

$$\Delta E_R = D_O^O(CH_3CH_2CH_2-H) - D_O^O(CH_2=CHCH_2-H). \quad (48)$$

Egger et al. geben für die Resonanzenergie den Wert $\Delta E_R = 52.7 \pm 4.2$ kJ/mol an /49/. Es ist anzunehmen, daß sich dieser durch die Radikalstruktur bedingte Energiewert ΔE_R bei Substitution der beiden C-H-Bindungen durch C-I-Bindungen - wenn überhaupt - nur äußerst geringfügig ändert, so daß ebenfalls gilt:

$$\Delta E_R = D_O^O(CH_3CH_2CH_2-I) - D_O^O(CH_2=CHCH_2-I). \quad (49)$$

Es stellt sich nunmehr die Frage, inwieweit bei der Reaktion von Fluoratomen mit Jodpropen die Reaktionsdynamik durch die starke Zunahme der Gesamtenergie beeinflußt wird. Aus diesem Grunde wurde die IF-Produktvibrationsverteilung für das Reaktionspaar $F + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ und $F + \text{C}_3\text{H}_5\text{I}$ bei definierter Stoßenergie E_c in der zweistufigen Überschall-Apparatur vermessen.

Abbildung 22 zeigt die IF-Schwingungsenergieverteilungen für die beiden Reaktionen. Wie für alle gesättigten Jodkohlenwasserstoffe führt die Reaktion $F + n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I} \rightarrow \text{IF} + \text{C}_3\text{H}_7$ zu einer streng monoton abfallenden Verteilung, die zur besseren Ver-

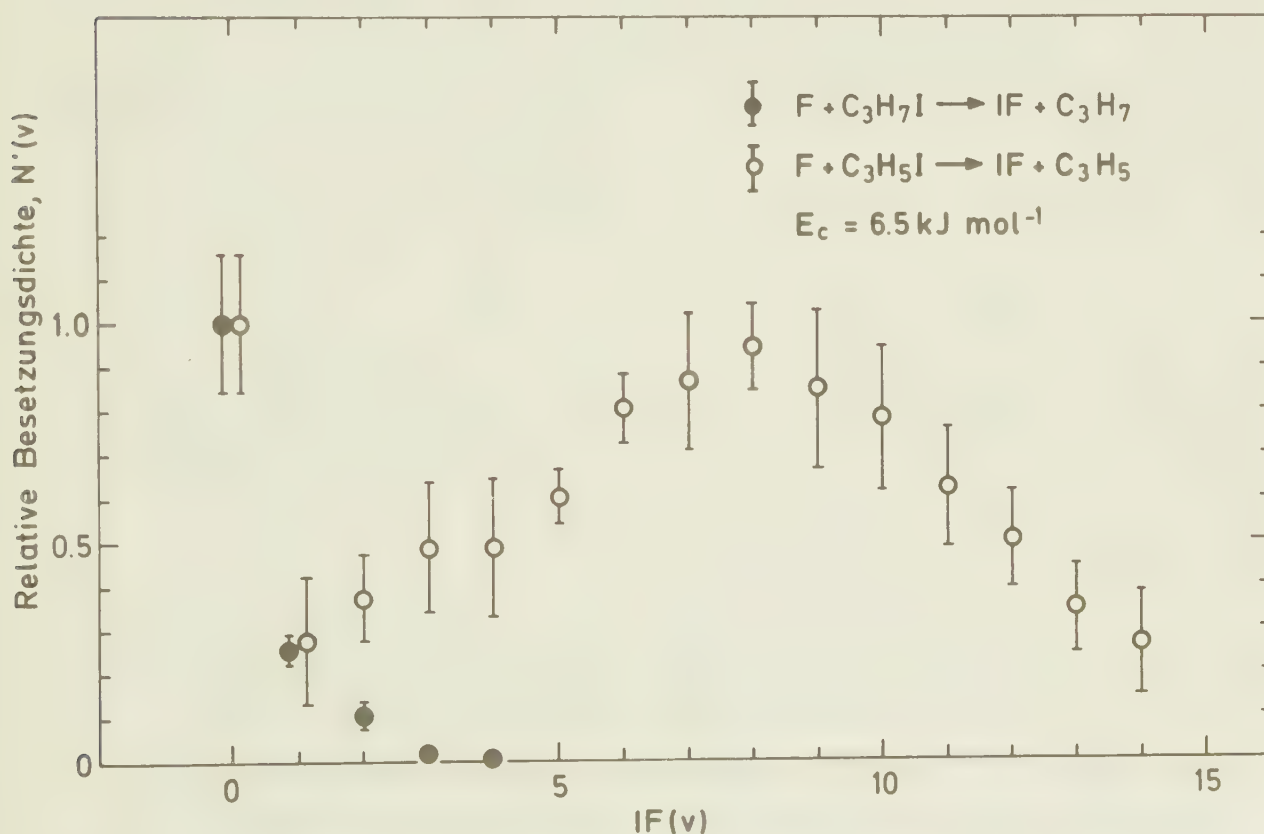


Abb. 22: IF-Vibrationsverteilung für das Reaktionspaar $F + \text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ und $F + \text{C}_3\text{H}_5\text{I}$. Im Gegensatz zur statistischen Verteilung der Reaktion $F + \text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ führt im System $F + \text{C}_3\text{H}_5\text{I}$ die Freisetzung der Resonanzenergie des Allyl-Radikals zu einer bimodalen Verteilung. Der Mechanismus schlägt von einer indirekten in eine direkte Reaktion um.

gleichsmöglichkeit hier im linearen Maßstab dargestellt ist. Die Besetzung endet mit dem Niveau $v_{\max} = 4$. Dagegen zeigt sich für die Reaktion $F+C_3H_5I \rightarrow IF+C_3H_5$ eine bimodale Produktschwingungsverteilung, die sich aus einem monoton abfallenden und einem invertierten Anteil zusammensetzt. Der invertierte Anteil ist stark ausgeprägt, sein Maximum liegt bei dem Niveau $v = 8$. Das höchste populierte Niveau ist $v_{\max} = 14$. Demgegenüber fällt der quasi-statistische Anteil der Verteilung kaum ins Gewicht. Man erkennt lediglich eine Besetzung des Grundschwingungszustands $v = 0$, deren Höhe vergleichbar ist mit der Population im Maximum der Inversion.

Die starke Besetzung der hohen IF-Vibrationszustände in der Reaktion $F+C_3H_5I$ drückt sich auch in dem Zahlenwert für die mittlere Produktschwingungsanregung $\langle V' \rangle$ aus. Für die Gesamtverteilung ergibt sich $\langle V' \rangle$ zu 47.2 ± 5.1 kJ/mol. Schätzt man aus dem höchsten noch besetzten Niveau $v_{\max}$ die Gesamtenergie der Reaktion entsprechend:

$$E(v_{\max}) \leq E_{\text{tot}} \leq E(v_{\max} + 1) \quad (50)$$

ab, wobei angenommen wird, daß die IF-Vibrationsniveaus bis zur Exoergizitätsgrenze populierte sind, so erhält man gemäß Gleichung 45 eine relative IF-Schwingungsanregung von $\langle f'_v \rangle = 0.50 \pm 0.06$. Die entsprechenden Ergebnisse für die Reaktion $F+C_3H_7I$ bleiben mit $\langle V' \rangle = 2.8 \pm 0.3$ kJ/mol bzw. $\langle f'_v \rangle = 0.10 \pm 0.02$ im Rahmen der für eine statistische Verteilung typischen Werte. Hieraus ergibt sich zusammen mit dem im nächsten Kapitel aus diesen Messungen abgeleiteten Wert für die Resonanzenergie, daß die Energieerhöhung ΔE_R bei der Reaktion zu etwa 75 % in IF-Schwingungsenergie $\langle V' \rangle$ umgesetzt wird.

Die Ausbildung des prägnanten invertierten Anteils der bimodalen IF-Vibrationsverteilung der Reaktion $F+C_3H_5I \rightarrow IF+C_3H_5$,

beziehungsweise ihre hohe Schwingungsanregung $\langle f'_v \rangle$ von etwa 50 % ist offensichtlich die Folge des drastischen Anstiegs der Exoergizität. Dieser Effekt steht in Einklang mit der oben erwähnten leichten Zunahme der IF-Vibrationsanregung $\langle f'_v \rangle$ bei geringfügiger Lockerung der C-I-Bindung in der Folge vom primären zum tertiären Jodid.

Mechanistisch ist die Veränderung der IF-Vibrationsverteilung auf die zunehmende Beteiligung einer direkten Reaktion zurückzuführen. Im Fall der Reaktion $F + C_3H_5I$ ist bereits von einem Umschlagen des Mechanismus zu sprechen.

Dieser Befund beweist, daß die Klasse der Reaktionen $F + RI \rightarrow IF + R$ auf eine Erhöhung der Exoergizität infolge verringerter C-I-Bindung genauso reagiert wie auf eine Zunahme der Stoßenergie. In beiden Fällen wird auch die Energieerhöhung ähnlich effektiv in Schwingungsenergie des Produktmoleküls IF umgesetzt.

Der Vergleich der beiden IF-Vibrationsverteilungen für das hier vorgestellte Reaktionspaar besitzt darüberhinaus noch einen weiteren, für das Verständnis der Reaktionsdynamik wesentlichen Aspekt. Er gibt, wie im nächsten Kapitel ausgeführt wird, Aufschluß über die dem Reaktionsablauf zugrundeliegende Zeitskala.

III.6 Die Resonanzstabilisierung des Allyl-Radikals als Zeitmarke für den Reaktionsablauf

In allen denjenigen Fällen, in denen die C-I-Bindungsenergie des Jodids genau genug bekannt ist, um aus der Energiebilanz der Reaktion (Gl. 47) die Gesamtenergie E_{tot} exakt berechnen zu können, wurde die Besetzung der IF-Produktschwingungszustände bis zur Exoergizitätsgrenze nachgewiesen. Dies ist insbesondere für die Reaktionen $F + ICl$ und $F + CF_3I$ in den Abbildungen 20 und 21 zu erkennen.

Unter der Annahme, daß dies eine typische Eigenschaft aller IF-bildenden Reaktionen darstellt, läßt sich aus dem höchsten besetzten Vibrationsniveau $v_{\max}$ nach Gleichung 50 die Gesamtenergie einer Reaktion und hieraus über die Energiebilanz die C-I-Bindungsenergie des Reaktanden abschätzen. Dieses Verfahren wurde im Rahmen der erwähnten Übersichtsmessung mit Erfolg auf verschiedene perfluorierte Kohlenwasserstoffjodide angewendet /46, 50/.

Unter der Voraussetzung, daß auch bei dem Reaktionspaar $F+C_3H_7I$ und $F+C_3H_5I$ alle energetisch erlaubten IF-Niveaus tatsächlich besetzt werden, läßt sich mit Hilfe der im vorangehenden Kapitel diskutierten IF-Vibrationsverteilungen die Resonanzenergie des Allyl-Radikals abschätzen. Entsprechend Gleichung 49 erhält man aus der Differenz der C-I-Bindungsenergien von Jodpropan ($D_O^O(R-I) = 245.5 \pm 4.0$ kJ/mol) und 3-Jodpropen ($D_O^O(R-I) = 180.1 \pm 3.5$ kJ/mol) den Wert $\Delta E_R = 65.4 \pm 8$ kJ/mol. Dieser Wert liegt etwas höher als das von Egger et al. aus der Aktivierungsenergie der Jod-katalysierten Isomerisierung von 1-Buten zu 2-Buten ermittelte Ergebnis von $\Delta E_R = 52.7 \pm 4.2$ kJ/mol /49/.

Aufgrund der dabei gemachten Annahmen sehen die Autoren ihr Resultat jedoch als einen Minimalwert an. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen dürfte daher die Resonanzenergie von C_3H_5 $\Delta E_R = 57 \pm 5$ kJ/mol betragen. Dieser Wert ist zusätzlich in Übereinstimmung mit verschiedenen anderen Untersuchungen, die in der Publikation von Egger et al. /49/ diskutiert werden. Im Gegensatz zu den oft schwierigen Messungen von Aktivierungsenergien wurde die Resonanzenergie des Allyl-Radikals in der vorliegenden Arbeit jedoch erstmals in methodisch einfacher Weise direkt ermittelt.

Offensichtlich werden also auch bei der Reaktion $F+C_3H_5I \rightarrow IF+C_3H_5$ die IF-Vibrationsniveaus bis zur Exoergizitätsgrenze besetzt, was bedeutet, daß die Resonanzenergie bei dieser Reaktion vollständig freigesetzt wird. Dies ist jedoch keineswegs selbstverständlich. Moehlmann und McDonald

beobachteten bei der Untersuchung der formal analogen Reaktion $F + C_3H_6 \rightarrow HF + C_3H_5$ mit Hilfe von Infrarot-Chemolumineszenz einen Abbruch der Vibrations-Rotationsverteilung von HF weit unterhalb der Exoergizitätsgrenze /51/. Die Autoren führen dies darauf zurück, daß für viele Einzeltrajektorien die Zeitspanne, die bis zur völligen Separation der Produkte verstreicht, deutlich kürzer ist als die Zeit, die das Allyl-Radikal für den Wechsel seiner Geometrie benötigt. Die während des Stabilisierungsprozesses freigesetzte Energie steht somit dem Reaktionsprodukt HF meist nicht zur Verfügung /51/.

Übertragen auf die hier untersuchte Reaktion beinhaltet dieses Argument, daß die Bildung des Produktmoleküls Jodmonofluorid auf einer viel langsameren Zeitskala abläuft als der Vorgang der Radikalstabilisierung und damit auch deutlich langsamer ist als die Wasserstoff-Abstraktionsreaktionen von Fluoratomen mit Kohlenwasserstoffen. Wie in der anschließenden Diskussion ausgeführt wird, ist der Zeitmaßstab charakteristisch für die Unterschiede der beiden Klassen von Reaktionen und insbesondere für das Phänomen der starken Energieabhängigkeit der IF-bildenden Reaktionen.

III.7 Diskussion

Elementarreaktionen des Typs $F + RI \rightarrow IF + R$ mit einem polyatomaren Radikal R zeigen eine ausgeprägte Tendenz, über einen Komplex-Mechanismus abzulaufen. Dies wird sowohl in den internen Produktenergieverteilungen deutlich, als auch in der für die Reaktion $F + CH_3I \rightarrow IF + CH_3$ bei thermischen Stoßenergien gemessenen Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie in der Streuwinkel-Verteilung /35/. Charakteristisch für diese Reaktionen ist die Existenz stabiler Halogenide vom Typ FIR,

die mit dem in der Reaktion auftretenden langlebigen Komplex identisch sein dürften /52/. Im Fall der in Hinblick auf die interne Produktenergieverteilung /17/ und die Streuwinkelverteilung untersuchten Reaktion $F+CH_3I$ ließ sich unter Zuhilfenahme der experimentellen Daten eine erweiterte London-Eyring-Polanyi-Sato (LEPS)-Potentialfläche konstruieren /53/. Diese ist in Abbildung 23 dargestellt. Anstelle einer Barriere wird die Fläche durch eine Mulde gekennzeichnet, deren Tiefe der Stabilität des $FICH_3$ -Komplexes entspricht. Qualitativ kann diese Fläche als repräsentativ für die Klasse dieser Reaktionen angesehen werden.

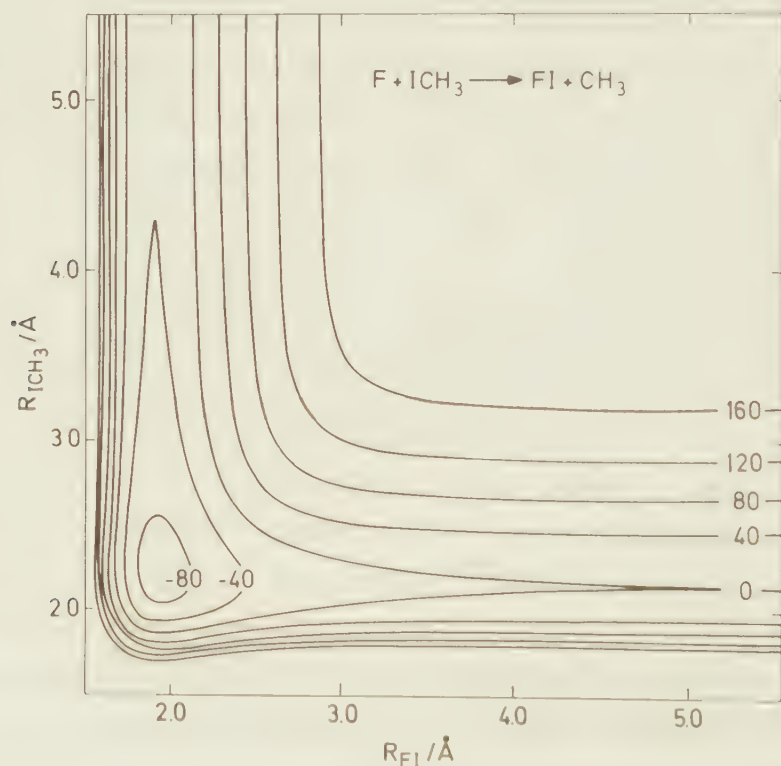


Abb. 23: Darstellung der LEPS-Potentialfläche für die Reaktion $F+CH_3I \rightarrow FI+CH_3$; nach Fletcher und Whitehead /53/. Diese Fläche kann als repräsentativ für die Klasse der Reaktionen $F+RI \rightarrow FI+R$ angesehen werden.

Benutzt man das Bild der auf der Fläche gleitenden Masse zur analogen Darstellung des Reaktionsablaufs, so ist zu erwarten, daß bei niedriger Translationsenergie sich das Reaktionssystem lange in der Mulde aufhält, was gleichbedeutend ist mit einer langen Lebensdauer des Komplexes. Bei Erhöhung der Stoßenergie wird die Aufenthaltsdauer in der Mulde kleiner, was entsprechend zu einer Verkürzung der Lebensdauer des Komplexes und somit zu einer wachsenden Beteiligung eines direkten Reaktionsablaufs führt. Die Änderung des Mechanismus durch Erhöhen der Stoßenergie ist sowohl in dieser Arbeit als auch durch die Aufhebung der Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie in der Streuwinkelverteilung /35/ belegt.

Offensichtlich hat, wie die vorliegende Arbeit zeigt, auch eine Zunahme der Exoergizität infolge verringerter C-I-Bindungsenergie - bei ungefähr gleichbleibender Tiefe der Mulde aufgrund ähnlicher Stabilität der FIR-Komplexe - denselben Effekt wie die Erhöhung der Translationsenergie. Dies wurde am Beispiel des Reaktionspaars $F+RI$ mit $R = C_3H_7$ und $R = C_3H_5$ demonstriert, wobei die Exoergizität durch die Resonanzenergie des Allyl-Radikals C_3H_5 drastisch erhöht wurde. Die bimodale IF-Vibrationsverteilung der Reaktion $F+C_3H_5I$ korrespondiert mit der überwiegenden Vorwärtsstreuung der IF-Moleküle in der Reaktion $F+CH_3I$ bei überthermischen Stoßenergien /35/. Dabei ist der Zuwachs der Gesamtenergie durch die Radikalstabilisierung in etwa vergleichbar dem Gewinn an Translationsenergie durch die "seeded beam"-Technik.

Die Änderung des Reaktionsmechanismus ist demnach kein spezieller Effekt einer Zunahme der Translationsenergie, sie ist nicht translationsspezifisch. Als Erklärung hierfür mag angesehen werden, daß die Potentialfläche keine Barriere besitzt, deren Überwindung eine bestimmte Energieform verlangt, sondern eine Mulde, deren Wirkung durch

jede Art der Energieerhöhung verringert wird. Als Ergebnis finden wir somit für die Reaktionsklasse $F+RI$ vorherrschend Komplex-Reaktionen, jedoch mit einem allein von der Gesamtenergie abhängigen, fließenden Übergang zum direkten Mechanismus. Die für die Reaktion $F+CF_3I$ beobachtete starke Umsetzung der zusätzlichen Stoßenergie ΔE_c in IF-Produktvibration $\langle V' \rangle$ beweist, wie empfindlich das Reaktionssystem auf eine Energieerhöhung reagiert, so daß eine Abgrenzung des Energiebereichs für einen reinen Komplex-Mechanismus kaum möglich ist.

Die Eigentümlichkeit der Dynamik der Reaktionen $F+RI \rightarrow IF+R$ wird deutlich im Vergleich mit den formal analogen Reaktionen $F+RH \rightarrow HF+R$. Dieser Vergleich ist in Tabelle 4 dargestellt.

	$F + RI \rightarrow IF + R$		$F + RH \rightarrow HF + R$	
Gruppe	Reaktanden (Beispiele)	IF - Vibrationsverteilung / Mechanismus	Reaktanden (Beispiele)	HF - Vibrationsverteilung / Mechanismus
Alkane	C_2F_5I n-, i- C_3F_7I , t- C_4F_9I	statistisch, $\langle f'_v \rangle \leq 0.15$ / langlebiger Komplex, $\tau = 10^{-12}s$	bislang ohne Ausnahme	invertiert, $\langle f'_v \rangle = 0.4 - 0.7$ / Abstraktion, $\tau = 10^{-15}s$
Alkene	C_2F_3I	statistisch, $\langle f'_v \rangle = 0.05$ / Komplex-Reaktion	C_2H_4	invertiert, $\langle f'_v \rangle = 0.38$ / Abstraktion
	C_3H_5I	bimodal, $\langle f'_v \rangle = 0.50$ / Umschlagen von Komplex- zu direkter Reaktion, verursacht durch Resonanz- energie	C_3H_6	invertiert, $\langle f'_v \rangle = 0.33$ / Abstraktion, kaum Auswirkungen der Resonanzenergie

Tabelle 4: Dynamik der Reaktionen des Typs $F+RI \rightarrow IF+R$ im Vergleich zu den formal analogen Reaktionen $F+RH \rightarrow HF+R$. Die Unterschiede in der Dynamik lassen auf ein grundsätzlich anderes Zeitverhalten der beiden Reaktionsklassen schließen.

Die HF-bildenden Reaktionen sind umfassend durch Infrarot-Chemolumineszenz-Techniken untersucht worden /54, 55/. Sie führen ausnahmslos zu invertierten Produktenergieverteilungen, wobei eine hohe Umsetzung der Gesamtenergie in HF-Vibration festgestellt wird. Ihnen liegt somit einheitlich ein direkter Mechanismus zugrunde, nämlich die Abstraktion von Wasserstoffatomen. Bei der Reaktion $F + C_3H_6 \rightarrow HF + C_3H_5$ wurde speziell nach einem Effekt der Resonanzenergie des Allyl-Radikals auf die Reaktionsdynamik gesucht /51/. Es konnte jedoch nahezu keine Umsetzung der zusätzlichen Energie in interne HF-Produktanregung festgestellt werden. Auch erfolgt ausnahmsweise die Besetzung der Produktzustände nicht bis zur Exoergizitätsgrenze. Diese Erscheinung wird nur für Reaktionen $F + RH \rightarrow HF + R$ beobachtet, bei denen sich das freigesetzte Radikal R resonanzstabilisieren kann /55/. Als Erklärung hierfür wurde die kurze Wechselwirkungszeit herangezogen. Diese ergibt sich für das System $F + H_2$, das hierbei als stellvertretend für die Klasse der HF-bildenden Reaktionen angesehen werden kann, aus Trajektorienrechnungen zu etwa $5 \cdot 10^{-15}$ s /56/.

In diesem Parameter liegt offenbar der entscheidende Unterschied zwischen den beiden Klassen von Reaktionen. Aufgrund der Vorwärts-Rückwärts-Symmetrie legen Farrar und Lee eine Rotationsperiode als Zeitskala für die Wechselwirkung im System $F + CH_3I$ fest /35/. Diese Zeitmarke von etwa 10^{-12} s bestimmt die Dynamik der Reaktionen $F + RI \rightarrow IF + R$. Die lange Wechselwirkungszeit wird in dieser Arbeit für die Reaktion $F + C_3H_5I \rightarrow IF + C_3H_5$ bestätigt. Im Rahmen dieser Zeitskala hat das freigesetzte Radikal C_3H_5 Gelegenheit, in seine Grundzustandsgeometrie zu relaxieren, so daß die hierbei freiwerdende Resonanzenergie in voller Höhe dem Reaktionsprodukt IF zugänglich ist.

Dieser Unterschied der Reaktionsdauer spiegelt die unterschiedliche Charakteristik der Potentialflächen beider Klassen wider. Die HF-bildenden Reaktionen laufen auf einer Potentialfläche mit Barriere ab, bei der die Energie im wesentlichen während der Separation der Produkte freigesetzt wird (repulsive Fläche). Ihre hohe Vibrationsanregung ist die Folge von "gemischter Energiefreisetzung auf einer repulsiven Fläche" ("mixed energy release on a repulsive surface") /33, 55/. Der Einfluß zusätzlicher Energie auf die Reaktionsdynamik wurde am Beispiel verschiedener dreiatomiger Systeme untersucht /57/. Hierbei ergab sich, daß im allgemeinen eine Erhöhung der Stoßenergie zu einer Zunahme der Produkttranslation führt ($\Delta T \rightarrow \Delta T'$), während sich die Erhöhung der Vibrationsenergie der Reaktanden überwiegend in Produktvibration umsetzt ($\Delta V \rightarrow \Delta V'$).

Im Gegensatz dazu läßt sich die Dynamik der IF-bildenden Reaktionen offenbar durch Potentialflächen charakterisieren, die nur eine Mulde besitzen. Diese Reaktionen zeigen ein grundsätzlich anderes Verhalten bezüglich der internen Produktanregung. Bei geringer Exoergizität wird die Energie vorzugsweise statistisch auf die internen Produktzustände verteilt. Auf eine Erhöhung der Energie reagieren diese Systeme sehr empfindlich, jedoch nicht spezifisch auf eine bestimmte Energieform. Vielmehr ist nur die Erhöhung der Gesamtenergie von Bedeutung, die entsprechend $\Delta E \rightarrow \Delta V'$ sehr effektiv in IF-Produktvibration umgesetzt wird.

Literaturverzeichnis

- 1 E.U. Condon, Am.J.Phys. 15, 365 (1947)
- 2 M.M. Hessel, E.W. Smith, R.E. Drullinger,
Phys.Rev.Lett. 33, 1251 (1974)
- 3 W.R. Anderson, D.R. Crosley, J.E. Allen,Jr.,
J.Chem.Phys. 71, 821 (1979)
- 4 P.A. Fraser, Can.J.Phys. 32, 515 (1954)
- 5 H. Klemsdahl, JQSRT 13, 517 (1973)
- 6 C. Noda, R.N. Zare, J.Mol.Spectrosc. 95, 254 (1982)
- 7 T. Trickl, Dissertation, Universität München (1982)
MPQ Report No. 71 (1983)
- 8 T. Trickl, J. Wanner, J.Chem.Phys. 78, 6091 (1983)
- 9 a) M.A.A.Clyne, I.S. McDermid, J.Chem.Soc.Faraday Trans.
II, 72, 2242 (1976)
b) M.A.A. Clyne, unveröffentlichte Ergebnisse,
private Mitteilung (1978)
- 10 R.A. Durie, Can.J.Phys. 44, 337 (1966)
- 11 M. Trautmann, T. Trickl, J. Wanner, Ber. Bunsenges.
Phys.Chem. 86, 841 (1982)
- 12 T. Trickl, J. Wanner, J.Mol.Spectrosc.,
104, 174 (1984)
- 13 J.W. Birks, S.D. Gabelnick, H.S. Johnston,
J.Mol.Spectrosc. 57, 23 (1975)
- 14 Die Franck-Condon-Faktoren q und r -Zentroide $\bar{r}$, $\overline{r^2}$
wurden für diese Arbeit von C.R. Vidal
nach dem RKR-Verfahren berechnet. Der Rechnung
liegen die Molekülkonstanten aus Ref. /12/ zugrunde.
- 15 Thermophysical Properties of Matter VII, IFI/Plenum
(1970), S. 790 ff.

- 16 Angabe im Datenblatt der verwendeten Lampe
(Osram, Wi 17/G)
- 17 L. Stein, J. Wanner, H. Walther,
J.Chem.Phys. 72, 1128 (1980)
- 18 Diese Arbeit, Kap. III.5.1
- 19 a) M.A.A. Clyne, I.S. McDermid, J.Chem.Soc.Faraday
Trans. II, 74, 1644 (1978)
b) M.A.A. Clyne, I.S. McDermid, J.Chem.Soc.Faraday
Trans. II, 72, 2252 (1976)
- 20 G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules,
van Nostrand Reinhold (1950)
- 21 R.N. Zare, J.Chem.Phys. 40, 1934 (1964)
- 22 W. Demtröder, W. Stetzenbach, M. Stock, J. Witt,
J.Mol.Spectrosc. 61, 382 (1976)
- 23 R.S. Mulliken, J.Chem.Phys. 55, 309 (1971)
- 24 H. Scheingraber, C.R. Vidal, J.Chem.Phys. 66, 3694 (1977)
- 25 R.J. LeRoy, E.R. Vrscaj, Can.J.Phys. 53, 1560 (1975)
- 26 E.U. Condon, Phys.Rev. 32, 858 (1928)
- 27 K.K. Docken, J. Hinze, J.Chem.Phys. 57, 4936 (1972)
- 28 W.J. Stevens, M.M. Hessel, P.J. Bertoncini, A.C. Wahl,
J.Chem.Phys. 66, 1477 (1977)
- 29 R.W. Nicholls, JQSRT 14, 233 (1974)
- 30 J. Drake, R.W. Nicholls, Chem.Phys.Lett. 3, 457 (1969)
- 31 J. Pfaff, M. Stock, D. Zevgolis, Chem.Phys.Lett. 65,
310 (1979)
- 32 K.P.R. Nair, J. Hoeft, E. Tiemann, Chem.Phys.Lett. 60,
253 (1979)
- 33 J.C. Polanyi, Accounts Chem.Res. 5, 161 (1972)
- 34 R.B. Bernstein, Chemical Dynamics via Molecular Beam
and Laser Techniques, Oxford University Press (1982)

- 35 J.M. Farrar, Y.T. Lee, J.Chem.Phys. 63, 3639 (1975)
- 36 Y.T. Lee, Ber. Bunsenges. Phys.Chem. 86, 378 (1982)
- 37 U. Schwalm, Appl.Phys. B 30, 149 (1983)
- 38 U. Schwalm, K. Müller, unveröffentlichte Ergebnisse, private Mitteilung (1982)
- 39 K. Müller, Dissertation, Universität Göttingen (1984)
- 40 M.A.A. Clyne, A.H. Curran, Reactions of Halogen Atoms, Free Radicals, and Excited States, in:
 - 40a Gas Kinetics and Energy Transfer, Vol. 2 (Herausgeber P.G. Ashmore, R.J. Donovan), The Chemical Society, London (1977)
- 41 A.H.M. Habets, Dissertation, Technische Hogeschool Eindhoven (1977)
- 42 L. Prandtl, K. Oswatitsch, K. Wieghardt, Strömungslehre, Vieweg, Braunschweig (1969)
- 43 H.W. Cruse, P.J. Dagdigian, R.N. Zare, Faraday Discuss. Chem.Soc. 55, 277 (1973)
- 44 A.S. Manocha, D.W. Setser, M.A. Wickramaaratchi, Chem.Phys. 76, 129 (1983)
- 45 M. Quack, J. Troe, Unimolecular Reactions and Energy Transfer of Highly Excited Molecules, in: /40a/
- 46 M. Trautmann, T. Trickl, J. Wanner, 7th International Symposium on Gas Kinetics, Göttingen (1982), Book of Abstracts, S. 20
- 47 J.A. Kerr, Chem.Rev. 66, 465 (1966)
- 48 a) E.N. Okafo, E. Whittle, Int.J.Chem.Kinet.7, 273 (1975)
b) E.N. Okafo, E. Whittle, Int.J.Chem.Kinet.7, 287 (1975)
- 49 K.W. Egger, D.M. Golden, S.W. Benson, J.Am.Chem.Soc. 86, 5420 (1964)

- 50 S.I. Ahonkhai, E. Whittle, Int.J.Chem.Kinet.
16, 543 (1984)
- 51 J.G. Moehlmann, J.D. McDonald, J.Chem.Phys. 62, 3061
(1975)
- 52 J.M. Farrar, Y.T. Lee, J.Am.Chem.Soc. 96, 7570 (1974)
- 53 I.W. Fletcher, J.C. Whitehead, J.Chem.Soc. Faraday
Trans. II, 77, 2329 (1981)
- 54 D.J. Bogan, D.W. Setser, J.Chem.Phys. 64, 586 (1976)
- 55 B.E. Holmes, D.W. Setser, Energy Disposal by Chemical
Reactions, in: Physical Chemistry of Fast Reactions,
Vol. 2 (Herausgeber: I.W.M. Smith), Plenum Press (1980)
- 56 R.L. Wilkins, Classical Dynamics of Bimolecular Reactions,
in: Handbook of Chemical Lasers (Herausgeber:
R.W.F. Gross, J.F. Bott), Wiley (1976)
- 57 A.M.G. Ding, L.J. Kirsch, D.S. Perry, J.C. Polanyi,
J.L. Schreiber, Faraday Discuss.Chem.Soc. 55, 252
(1973).

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Professor Dr. H. Walther für die Überlassung des Themas und die großzügige Unterstützung und Förderung dieser Arbeit;

Herrn Dr. J. Wanner für die ausgezeichnete Zusammenarbeit, zahlreiche intensive Diskussionen und die Mithilfe bei den Experimenten;

Herrn Dr. T. Trickl für wertvolle Diskussionen, für die Hilfe bei der experimentellen Einarbeitung und für die Anleitung zur Benutzung seines Rechenprogrammes;

Herrn S.K. Zhou (Institut für Optik und Feinmechanik, Hefei, V.R. China) für die engagierte Mitarbeit am Experiment während seines Gastaufenthalts am MPQ;

Herrn Dr. C.R. Vidal (MPI für Extraterrestrische Physik, Garching) für die Berechnung der Franck-Condon-Faktoren und r -Zentroide;

Herrn Professor Dr. J.P. Toennies, Herrn Dr. K. Müller, Herrn Dr. U. Schwalm und Herrn M. Wilde (MPI für Strömungsforschung, Göttingen) für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse, hilfreiche Diskussionen zum Aufbau der Überschall-Fluoratomquelle und die Überlassung eines Skimmers;

Herrn E. Wallner für die Anfertigung zahlreicher Konstruktionszeichnungen und für die wertvolle technische Unterstützung bei den Experimenten;

und Frau J. Pfister für die Ausführung der Reinzeichnungen.

Lebenslauf

Name: Martin Trautmann
Geburtsdatum: 25.02.1955
Geburtsort: Schwabach
Staatsangehörigkeit: deutsch
Eltern: Dr. Werner Trautmann,
Studiendirektor i.R.
Edith Trautmann, geb. Hubel
Familienstand: ledig

Ausbildungsweg:

Volksschule 1961 - 1965 in Schwabach

Gymnasium 1965 - 1974 in Schwabach

Studium der Physik und Mathematik für das Lehramt an
Gymnasien an der Ludwig-Maximilians-Universität München:

Vorexamen 1977

Staatsexamen 1980

Seit 1980 Promotionsstudium an der Ludwig-Maximilians-
Universität München.

